

FEB 11 1928

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

**Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften**

48. Band, 9. und 10. Heft

(Mit 2 Textfiguren)

(Ausgegeben am 19. Jänner 1928)

Wien 1927

Hölder-Pichler-Tempsky, A.-G., Wien und Leipzig
Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien

Druck der Österreichischen Staatsdruckerei

Inhalt

	Seite
Hölzl F. , Die Alkylierung der Molybdänoctozyanwasserstoffsäure	689
Müller W. J. und Konopicky K. , Zur Theorie der Passivitätserscheinungen I. Eine Theorie der Polarisation bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen. (Mit 2 Textfiguren)	711
Müller A. und Sauerwald A. , Neue Synthese und Reindarstellung des Hexamethylenimins	727
Müller A. und Rölz E. , Über eine neue bequeme Darstellung von 1,7-Dioxy- <i>n</i> -heptan (Heptamethylenglykol) und 1,7-Dibrom- <i>n</i> -heptan	733
Müller A. und Sauerwald A. , Über das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator bei höherer Temperatur	737
Zinke A., Funke K. und Ipavic H. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate. (XVI. Mitteilung)	741

Die einzelnen Bände I bis inkl. XL, 1880 bis 1919, sind vergriffen. Es kann nur mehr die vollständige Serie dieser Bände samt den dazugehörigen Generalregistern von der Buchhandlungsfirma Mayer & Müller, G. m. b. H., Leipzig, Markgrafenstraße 4—6, bezogen werden.

Die Alkylierung der Molybdänoctozyanwasserstoffsäure

Von
Franz Hölzl

Nach Versuchen mit Georg Is. Xenakis.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 20. Oktober 1927)

In der Literatur sind wiederholt Arbeiten über die Veresterung anorganischer komplexer Säuren angeführt. Der erste diesbezügliche Versuch stammt von Buff¹, allein die von ihm aus Ferrozyankalium gewonnene und $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6 \cdot 2 C_2H_5Cl \cdot 6 H_2O$ formulierte Verbindung wurde später als nicht esterartig erkannt.² Hingegen isolierte Freund³ einen Körper, den er als Ester der Ferrozyanwasserstoffsäure beschrieb und der auch heute noch als ein Alkylierungsprodukt dieser Säure aufgefaßt wird. Er erteilte ihm die Formel $(C_2H_5)_4Fe(CN)_6$.

Zu analogen Methylderivaten der Ferrozyanwasserstoffsäure gelangte E. G. Hartley⁴. Seine Versuche, die Ferrizyanwasserstoffsäure zu methylieren, scheiterten hingegen, obwohl er später positive Alkylierungsversuche mit der Kobaltzyanwasserstoffsäure anstellte.⁵ Hartley isolierte aber auch Abkömmlinge der Ferrozyanwasserstoffsäure, die sechs Methylgruppen und ein Eisenatom im Molekül enthielten.⁶ Diese Verbindungen zeigen salzartigen Charakter. Aus dem entsprechenden Chlorid $(CH_3)_6Fe(CN)_6Cl_2$ wurde das Tetramethylderivat durch thermische Zersetzung gewonnen.

Der Verbindungstypus mit sechs Methylgruppen ist von besonderem Interesse und für die vorliegende Betrachtung von Bedeutung, da, dem Umstande zufolge, daß die entsprechenden Hexäthylverbindungen nicht bekannt waren, ich weitere Versuche anstellte, die unter anderem zu dem Ergebnis führten⁷, daß weder Körper mit sechs Äthyl-, noch Propylgruppen mit gleicher Leichtigkeit herzustellen sind. Die isolierten Körper erwiesen sich als Komplexe, die die Alkylgruppe an dem Zyanrest gebunden,

¹ Ann. Chem. Pharm. 91, 253 (1854).

² Freund, B. 1888, I, 934; A. Bayer und V. Villiger, B. 34, 2679, 35, 1201.

³ B. 1888, I, 934.

⁴ Journ. Chem. Soc. London (1910) 97, 1725; (1911) 99, 1549; (1912) 101, 705; (1913) 103, 1196.

⁵ Journ. Chem. Soc. London (1914) 105, 522.

⁶ Journ. Chem. Soc. London. 97, 1066.

⁷ Monatsh. f. Chem. (1927), 48, 71.

also vier oder sechs Moleküle Isonitril im Koordinationsraume enthielten, z. B. $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4](\text{CN})_2$, $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_4(\text{CN})_2]$, $[\text{Fe}(\text{CNC}_3\text{H}_7)_4](\text{CN})_2$ oder $[\text{Fe}(\text{CNCH}_3)_6]\text{Cl}_2$ usw. Hexaalkylverbindungen scheinen demnach nur durch die Methylierung in einfacher Weise herstellbar zu sein. Bei der Bildung dieser Komplexe kommt mithin den räumlichen Verhältnissen der einzelnen Bausteine eine hervorragende Rolle zu.

Die festgelegte Regelmäßigkeit führte zur Anstellung der im folgenden beschriebenen Versuche mit dem Octozyanomolybdeat, denn bis jetzt waren nur Veresterungsversuche von komplexen Säuren mit der Koordinationszahl Sechs oder weniger ausgeführt worden. Zu den letzteren gehören auch die Versuche Hartley's¹ mit HgJ_2 , RJ und R'CN , beziehungsweise mit AgCN und Jodalkyl. Es wurden alkylierte salzartige Produkte mit fällbarem Jod erhalten.

Mithin ist erwiesen, daß nach dem bis jetzt vorliegenden Material die Methylierung aller Zyangruppen in Komplexen, die im Koordinationsraum nur Zyangruppen enthalten, mit der Koordinationszahl Zwei bis Sechs möglich ist, die Alkylierung aber nicht mehr vollständig verläuft oder zu unstabilen Gebilden führt, falls man versucht, in analoger Weise schwerere Alkyle an Stelle des Methyls einzuführen. Es fragt sich nun, ob die acht Zyanreste eines achtzähligen Komplexes in derselben Weise methylierbar sind oder ob infolge der großen Häufung gleichartiger Liganden der Eintritt von Alkylen in die innere Sphäre erschwert wird, was aus räumlichen Gründen zu erwarten ist.

Die im folgenden wiedergegebenen Versuche rechtfertigen diese Erwartung und zeigen, daß eine Abnahme der Beständigkeit der alkylierten Stoffe ebenso durch die Vergrößerung der eingeführten Alkyle wie durch die Erhöhung der Koordinationszahl, und zwar selbst dann hervorgerufen wird, wenn die Alkylierung nicht an allen Zyangruppen angegriffen hat.

Schon in der vierfach methylierten Octozyanomolybdeanwasserstoffsäure zeigen die vier restlichen Zyangruppen im Koordinationsraum keine Neigung zur Methylierung. Schon diese Verbindungen sind gegen Wasser oder auch nur gegen Feuchtigkeitsspuren äußerst empfindlich. Sie erweisen sich in dieser Eigenschaft, man könnte fast sagen »qualitativ« verschieden von den Derivaten mit niedriger Koordinationszahl und speziell von den sechsfach methylierten salzartigen Ferrozyankomplexen. Sie werden durch Feuchtigkeitsspuren bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch zerstört oder zerfallen von selbst bei der Aufbewahrung, während das Dizyanotetramethyl- oder -äthylisonitrileisen ein Abdampfen seiner wässrigen Lösung verträgt. Nur der Tetrapropylkörper der Ferrozyanwasserstoffsäure ist etwas empfindlicher und erleidet hierbei eine geringfügige Zersetzung, während die Lösungen der Hexamethylprodukte derselben Säure sogar mit starken Säuren (HCl) am Wasserbade

¹ Journ. Chem. Soc. London (1916) 109, 1296, 1302.

zur Trockene gebracht werden können, ohne eine bedeutende Zersetzung zu erleiden.¹

Die vorliegende Arbeit soll nicht bloß die Gültigkeit dieser Regelmäßigkeiten auf einem weiteren Gebiete überprüfen, sondern so weit als möglich auch in das Wesen der gewonnenen alkylierten Körper und der entstehenden Zerfallsprodukte eingehen. Während beim Eisen häufig von Additionsverbindungen und höher alkylierten Derivaten die Rede sein konnte, können vom achtzähligen Molybdän nur partiell alkylierte Verbindungen und deren Abbauprodukte angeführt werden. Der Einfluß der hohen Koordinationszahl Acht wird schließlich in der angedeuteten Richtung festgelegt, daß erst jener Körper sich als beständig erweist, der nur mehr sechszähliges Molybdän und relativ stabile Begleiter des Zentralatoms aufweist.

Außerdem geht aus den folgenden Untersuchungen mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die Isonitrilverseifung ähnlich der Hydrolyse der Nitrile in zwei Stufen vor sich geht. Die entstehenden Halbverseifungsprodukte konnten als Bausteine einiger isolierter Komplexe festgehalten werden.

Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterial wurde das Kaliumoctozyanomolybdeat $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ verwendet. Für diesen Komplex wurde die Achtzähligkeit des Zentralatoms durch die Arbeiten von Rosenheim² erwiesen. Daß hierin das Molybdän vierwertig ist, geht zum Teil aus den Untersuchungen von Ö. Olsson³ hervor und erfährt durch O. O. Collenberg⁴ eine endgültige Festlegung.

Das Komplexsalz wurde nach dem Verfahren von A. Rosenheim² hergestellt. Aus Bariumrhodanid wurde durch Schwefelsäure die Rhodanwasserstoffsäure freigemacht. Ihre zehnprozentige Lösung gibt beim Kochen unter Rückfluß mit Molybdänsäure eine tiefviolette Lösung von Molybdänoxyrhodanid. In diese Lösung wird Pyridin eingetragen und das ausfallende Pyridinsalz der Trirhodanatodioxomolybdänsäure abgesaugt, getrocknet und bei Wasserbadtemperatur mit einer hochkonzentrierten Lösung von KCN behandelt.

Aus der dunkelgefärbten Lösung wird durch wiederholtes Umkrystallisieren die Verbindung $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ in schönen bernsteingelben Krystallen erhalten.

Die Methylierung.

Versuche mit Dimethylsulfat.

Da, wie erwähnt, Hartley durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Kaliumferrozyanid salzartige Verbindungen erhielt, die

¹ Monatsh. f. Chem. 48, 71.

² Z. f. anorg. Chem. 54, 97.

³ Berl. Ber. 47, 917 (1914).

⁴ Z. f. anorg. Chem. 121, 281, 298.

sich durch recht beständige komplexe Hexamethylisonitrilferrokationen auszeichnen, wurde in erster Linie der Versuch unternommen, durch dasselbe Methylierungsmittel entsprechende Derivate des Kaliummolybdänzyanids zu erhalten. Falls derartige Verbindungen unter normalen Bedingungen beständig sein sollten, wäre das Kation $\text{Mo}(\text{CNCH}_3)_6^{+++}$ zu erwarten.

Kaliummolybdänzyanid wurde nach dem Zerreiben bei 110° entwässert und das feine Pulver mit der vier- bis fünffachen Gewichtsmenge Dimethylsulfat, das durch sorgfältige Fraktionierung vorgereinigt wurde, versetzt. Das Gemisch wurde bei einer Temperatur von zirka 80° unter häufigem Umschütteln durch vier Stunden sich selbst überlassen. Der Fortgang der Reaktion läßt sich an einer zunehmenden Braunfärbung verfolgen.

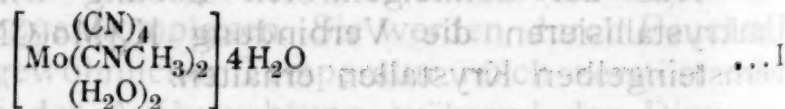
Nach dieser Zeit wurde die braune Masse vom überschüssigen Dimethylsulfat abgesaugt. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und schied eine ganz geringe Menge einer braunen Substanz aus, die sich durch nichts von dem im Rückstand verbliebenen Hauptprodukt unterscheidet.

Die Reingewinnung des Methylierungsprodukts gestaltet sich schwierig, da sich keine Lösungsmittel auffinden ließen, die eine glatte Trennung vom entstandenen Kaliummethylsulfat erlauben. An chemische Mittel war bei der großen Zersetzlichkeit des Reaktionsprodukts nicht zu denken. Da in Äther, Methylalkohol, Chloroform und Äthylacetat das Reaktionsprodukt wie das Kaliummethylsulfat sehr schwer bis unlöslich sind, wurde eine Trennung durch Wasser angestrebt. Kaliummethylsulfat ist darin sehr leicht löslich und geht fast vollständig in der ersten Extraktion mit einem Teil des Methylierungsprodukts in Lösung. Die nächsten Extraktionen liefern das Hauptprodukt fast vollständig frei von Kaliumsalzen. Die Lösungen wurden im Vakuum weitgehend eingeeengt und die Ausscheidung im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In diesem Zustande wurde das Produkt der Analyse unterworfen:

a) Mo 24·13%, C 24·20%, H 3·43%, N 19·03%;

b) Mo 24·30%, C 24·30%, H 3·37%, N 19·22%.

Die gefundenen Werte nähern sich einigermaßen den für



berechneten:

Mo 24·61%, C 24·61%, H 4·61%, N 21·54%.

Die Substanz läßt sich aber nicht vollständig rein darstellen, so daß die Abweichungen von den theoretischen Werten nicht allein der schwierig durchzuführenden Analyse (wegen der Flüchtigkeit des entstehenden MoO_3 müssen die Verbrennungen bei möglichst tiefer Temperatur durchgeführt werden) zuzuschreiben,

sondern auch auf die Anwesenheit unvermeidlicher geringer Mengen von Zerfallsprodukten zurückzuführen sein dürften.

Das Reaktionsprodukt hat kein Lösungsmittel in dem es sich mit Sicherheit ohne Veränderung löst, hingegen geht es in Lauge leicht, aber mit starker Isonitrilentwicklung in Lösung. Selbst Wasser greift Komplexe, die Isonitril enthalten, u. zw. in der Weise an, daß es schrittweise substituierend an die Stelle der Isonitrilmoleküle tritt. Mithin ist zu schließen, daß die Verbindung I aus Tetrazyano-tetramethylisonitrilmolybdän (vgl. Formel II) unter der Einwirkung des Wassers entstanden ist und sich also auch bei der Methylierung mit Dimethylsulfat primär der angeführte Tetraisonitrilkomplex (II) bildet.

Sehr leicht löslich erweist sich das Reaktionsrohprodukt jedoch in KCN. Beim Einengen dieser Lösung scheidet sich zuerst Kaliummethylsulfat, später eine gelbe krystalline Masse aus, aus der durch Umkrystallisieren reines $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ zu gewinnen ist. Dieses Verhalten des Körpers stimmt auf die oben angegebene Formel.

Immerhin zeigt aber schon dieser Versuch, daß Kationen $[Mo(CH_3NC)_8]^{+++}$ nicht bestehen oder zumindest bei weitem nicht die Beständigkeit des Hexamethylisonitrilferroions aufweisen, das durch Einwirkung von Methylsulfat auf Ferrozyankalium leicht zu erhalten ist.

Versuche mit Jodmethyl.

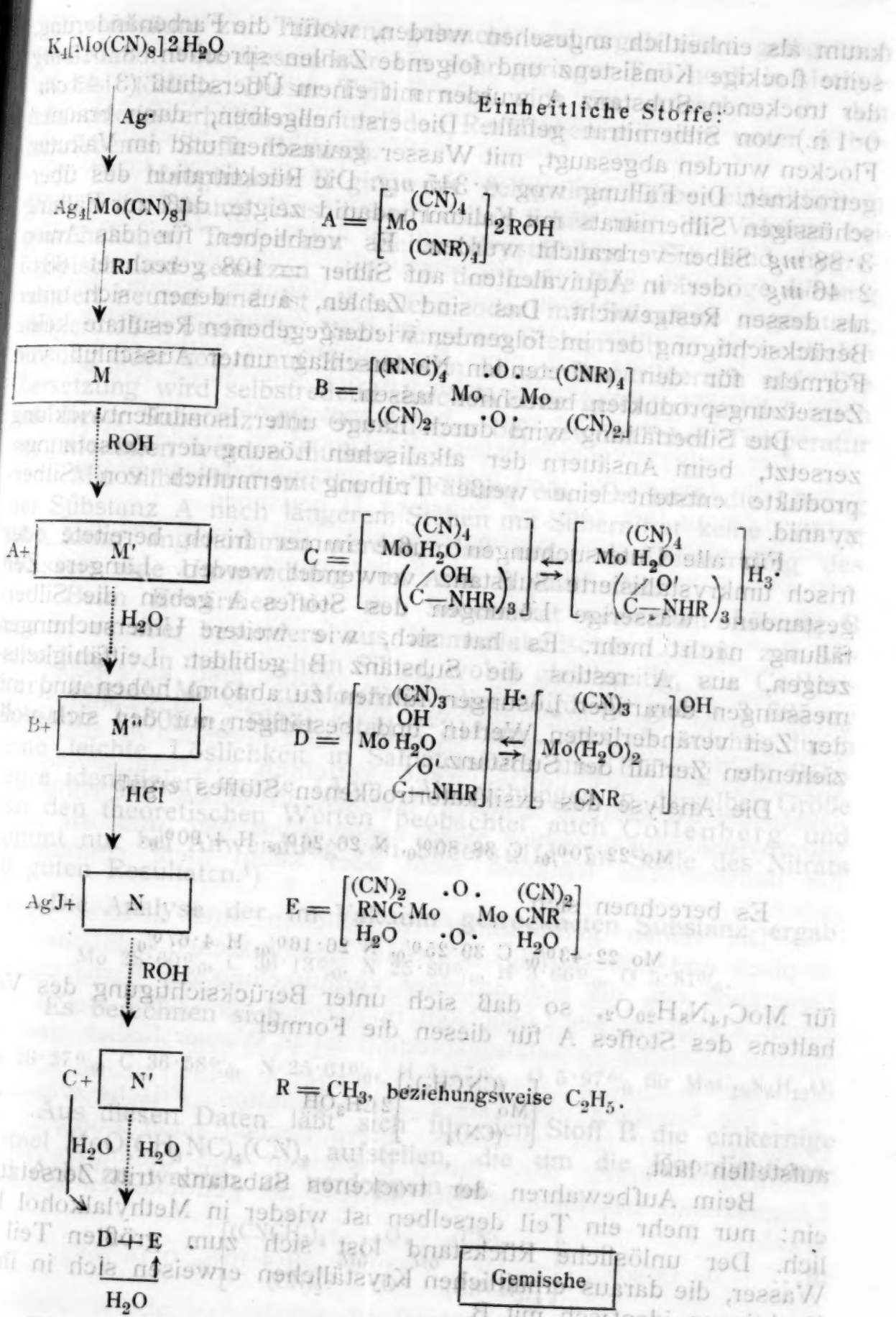
a) Mit $Ag_4[Mo(CN)_8]$.

Die schwierige Reinigung des Reaktionsprodukts des oben angegebenen Versuches führte zur Verwendung von Jodmethyl als Methylierungsmittel des zugehörigen Silbersalzes.

Die Darstellung von reinem $Ag_4Mo(CN)_8$ ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da durch die Fällung mit Silbernitrat schwer filtrierbare Niederschläge entstehen, die sich beim Trocknen überdies leicht zersetzen. Über die Darstellung des Silbersalzes finden sich in der Literatur keine weiteren Angaben, nur Rosenheim¹ erwähnt, daß Kaliummolybdänoctozyanid mit Silberionen eine Fällung gibt. Es erwies sich am zweckmäßigsten, äquivalente Mengen, also 4 Ag^+ auf ein $Mo(CN)_8^{---}$ zu verwenden.

Zur Ausführung des Versuches wurden 7 g getrocknetes und fein zerriebenes $Ag_4Mo(CN)_8$ mit 50 g Jodmethyl in einem geschlossenen Rundkölbchen unter oftmaligem Umschütteln bei Zimmertemperatur durch sechs Tage sich selbst überlassen. Der Fortschritt der Reaktion ist an einer allmählichen Farbenänderung zu erkennen. Nach der Entfernung des überschüssigen Jodmethyls, das keine Reaktionsprodukte gelöst enthält, hinterbleibt eine hellgelbe breiige Masse, die der Übersicht halber hier mit M bezeichnet sei und vor der Weiterbehandlung zur Entfernung der letzten

¹ Z. f. anorg. Chem. 54, 100.



Chemische Reaktionen.

Extraktionen.

Schwefelsäure zur Trockene gebracht und ergab einen gelbgrünen Rückstand. Von diesem war ein sehr geringer Teil noch in Methylalkohol löslich. Dieser Teil erwies sich im Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und den Reaktionen mit dem unter A beschriebenen Stoffe identisch.

Die Hauptmasse B ging mit gelbgrüner Farbe einheitlich in Wasser in Lösung. Aus dieser Lösung erhält man im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur kleine Kryställchen. Sie sind hygroskopisch und zersetzen sich an der Luft. Ihre wässrige Lösung reagiert neutral und ist als solche oder mit Salzsäure angesäuert, einigermassen beständig. Nach längerem Stehen tritt in der neutralen Lösung oder sofort auf Zusatz von Lauge Isonitrilgeruch auf. Die Zersetzung wird selbstredend durch Wärme gefördert, so daß auch mit dieser Substanz alle Operationen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden mußten.

Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein. Da auch die Lösung der Substanz A nach längerem Stehen mit Silbernitrat keine Fällung gibt, kann angenommen werden, daß unter der Einwirkung des Wassers eine Umwandlung von A in B stattfindet.

Beim Erwärmen der mit Silbernitrat versetzten Lösung B kommt es aber besonders aus ammoniakalischer Lösung zur Abscheidung von metallischem Silber, wobei gleichzeitig, wie Collenberg zeigte¹, Mo (4) zu Mo (5) oxydiert wird. Es gaben 3.885 mg Substanz 1.605 mg Silber (statt 1.311 mg), das als solches durch seine leichte Löslichkeit in Salpetersäure und Fällung mit Salzsäure identifiziert wurde. (Anm.: Abweichungen in derselben Größe von den theoretischen Werten beobachtet auch Collenberg und kommt nur bei Anwendung von Silbersulfat an Stelle des Nitrats zu guten Resultaten.¹)

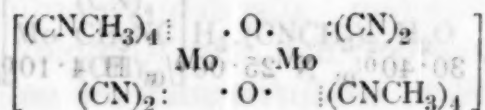
Die Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab:

Mo 28.60%, C 36.13%, N 25.80%, H 3.66%, O 5.81%.

Es berechnen sich

Mo 28.27%, C 36.58%, N 25.61%, H 3.57%, O 5.97% für $\text{MoC}_{10}\text{N}_6\text{H}_{12}\text{O}$.

Aus diesen Daten läßt sich für den Stoff B die einkernige Formel $\text{MoO}(\text{CH}_3\text{NC})_4(\text{CN})_2$ aufstellen, die um die Koordinationszahl Acht zu wahren, zu verdoppeln ist:



Die geringe Beständigkeit der Substanz erlaubt keine Molekulargewichtsbestimmung.

¹ Z. f. anorg. Chem. 121, 281, 929.

Bei der Extraktion mit Wasser und Alkohol hinterbleibt ein Rückstand M'', der nunmehr mit verdünnter Salzsäure extrahiert wurde. Die goldgelbe Lösung N wurde über Schwefelsäure im Vakuum zur Trockene gebracht. Sie lieferte einen tiefbraunen Rückstand mit Krystallgebilden, der stark nach Salzsäure roch. Das Produkt wurde durch Waschen mit Äther von der anhaftenden Salzsäure befreit und auf Ton abgepreßt.

Nach dem folgenden Trocknen im Vakuum wurde das Gemenge mit absolutem Methylalkohol bei Zimmertemperatur ausgezogen. Der größte Teil ging mit gelbbrauner Farbe in Lösung. Beim Einengen im Vakuum schieden sich aus dieser Kryställchen ab, die in der Übersicht mit C bezeichnet werden.

Der methylalkoholunlösliche Rückstand N' wurde mit Wasser behandelt. Der größte Teil löste sich mit goldbrauner Farbe. Aus dieser Lösung läßt sich die Substanz D gewinnen.

Der alkohol- und wasserunlösliche Teil scheint einheitlich zu sein und wurde im Schema mit E bezeichnet.

C
Die methylalkoholische Lösung wurde erst über Schwefelsäure, dann über Kalziumchlorid und Ätzkali im Vakuum eingengt, die Masse auf Ton abgepreßt und abermals in absolutem Methylalkohol gelöst und so weiter verfahren, bis reine gelbbraune krystalline Rückstände erhalten wurden, in denen mit Hilfe von Chromylchlorid kein Chlor mehr nachweisbar war und die auch die Beilstein'sche Reaktion nicht oder kaum mehr spurenweise gaben.

Die reinen gelbbraunen Kryställchen sind äußerst hygroskopisch und unbeständig. Selbst im geschlossenen Gefäßchen tritt Zersetzung ein, die sich an einer Verdunkelung der Farbe und an einem Rückgang der Löslichkeit in Alkohol bemerkbar macht. Das alkoholunlösliche Zersetzungsprodukt ist in Wasser löslich und mit D identisch.

Die Substanz zeigt stark saure Reaktion. Frische wässrige Lösungen sind fast geruchlos, ältere riechen nach Isonitril. Die Isonitrilentwicklung wird durch Erwärmen und besonders durch Laugenzusatz beschleunigt. Die Analyse der getrockneten Krystalle ergab:

Mo 23.80%, C 30.40%, N 25.00%, H 4.10%, O 16.70%.

Die Rechnung verlangt

Mo 24.30%, C 30.38%, N 24.79%, H 4.30%, O 16.23 für $\text{MoC}_{10}\text{N}_7\text{H}_{17}\text{O}_4$.

Legt man der Berechnung des Molekulargewichtes der Verbindung die angegebene einfache Bruttoformel zugrunde und

titriert die frisch bereiteten wässrigen Lösungen mit Lauge und mit Ammoniak, so gelangt man zu folgenden Resultaten:

1. Mit Lauge.

a) Indikator Methylrot.

6.610 mg verbrauchten 2.53 cm^3 0,02 norm. NaOH oder ein Mol der Substanz verbraucht 3.013 Mole NaOH.

b) Indikator Phenolphthalein.

11.475 mg verbrauchten 4.40 cm^3 0,02 norm. NaOH oder ein Mol der Substanz verbraucht 3.030 Mole NaOH.

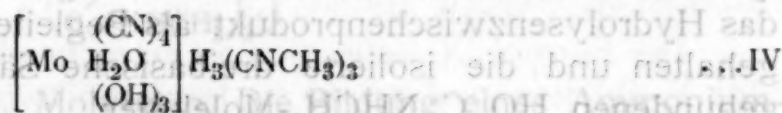
2. Mit Ammoniak.

Indikator Methylrot.

18.140 mg verbrauchten 1.374 cm^3 0,1 norm. NH_3 oder ein Mol der Substanz verbraucht 2.987 Mole NH_3 .

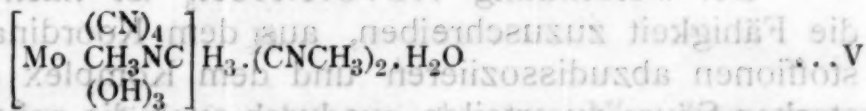
Der Körper erweist sich durchgehends als starke dreibasische Säure.

Beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd war nach langem Stehen nur ein Gewichtsverlust von 1.19% zu beobachten; der Abgabe von einem Molekül Wasser würde eine Gewichtsabnahme von 4.56% entsprechen. Die Untersuchung des zurückbleibenden Produkts ließ an der Änderung der Alkohol-löslichkeit erkennen, daß die Gewichtsabnahme mit tiefergreifenden Veränderungen des Komplexes verbunden ist. Dieses Verhalten spricht dafür, daß sich sämtliche H_2O -Moleküle im Koordinationsraume befinden. Allein die unter dieser Voraussetzung aufstellbare Formel



müßte einem Körper zugeschrieben werden, der sich wie eine vierbasische Säure verhält. Salze einer solchen Säure wurden von K. A. Hofmann und Heyde¹ und später von anderen untersucht. Das Kaliumsalz wurde $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_4(\text{OH})_4]6\text{H}_2\text{O}$ formuliert. Der gefundene Körper ist, wie aus seiner Tribasizität folgt, dem Hofmann'schen Salze nicht analog.

Wollte man ihn

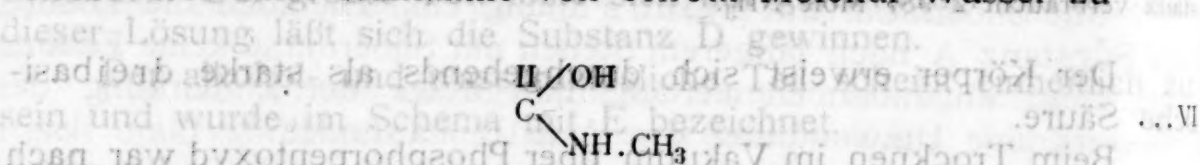


schreiben, würde man damit die Beobachtung von Guillemard² bestätigen, der zufolge drei Säurevalenzen ($\equiv 3\text{HCl}$) zwei Alkyl-

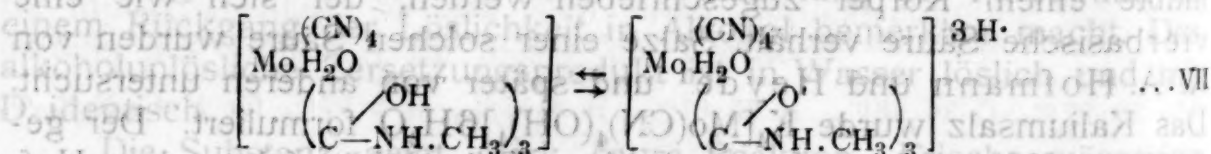
¹ Z. f. anorg. Chem. 12, 282.

² Ann. de Chem. et de Phys. 14, 312, 1908.

isonitrilmoleküle zu binden imstande sind. Auch die Verbindung D, die nur ein Isonitrilmolekül per Molybdänatom enthält und aus C hervorgeht, würde sich in einfacher Weise aus dieser Formulierung ableiten lassen und so rückwirkend die Formel V für den Körper C stützen. Allein das Verhalten der Substanz beim Aufbewahren über Phosphorpentoxyd und vor allem ihre Bildung aus wässriger salzsaurer Lösung sprechen, wegen der hierbei durch die anwesenden Wasserstoffionen unvermeidlich verursachten Verseifung der außenstehenden Isonitrilmoleküle gegen die Richtigkeit einer Formel mit Isonitril in der äußeren Sphäre. Es müssen sich also sämtliche Wasser- und Isonitrilmoleküle im Koordinationsraum befinden. Diese Forderung ist, ohne die Koordinationszahl willkürlich zu erhöhen, durch die Annahme von Halbhydrolysenprodukten der Isonitrilmoleküle in der Koordinationssphäre des Komplexes zu erfüllen. Methylisonitril verseift demnach stufenweise erst unter Aufnahme von einem Molekül Wasser zu



und durch Einwirkung eines zweiten Wassermoleküls in bekannter Weise unter Bildung von Ameisensäure und Methylamin. Dieses Halbhydrolysenprodukt wurde im freien Zustande nicht isoliert, da offenbar die Verseifung nach der zweiten Stufe zu rasch verläuft. Allein die unmittelbare Bindung durch den zweiwertigen Kohlenstoff an das Zentralatom, also die Einlagerung des angegebenen Atomkomplexes in den Koordinationsraum verlangsamt die Hydrolyse oder eine innere molekulare Umlagerung in einem Masse, daß das Hydrolysenzwischenprodukt als Begleiter des Zentralatoms festgehalten und die isolierte dreibasische Säure mit drei koordinativ gebundenen $\text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{NHCH}_3$ -Molekülen



geschrieben werden kann.

Der Verbindung $\text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{NHCH}_3$ ist nach dieser Aufstellung die Fähigkeit zuzuschreiben, aus dem Koordinationsraum Wasserstoffionen abzu dissoziieren und dem Komplex den Charakter einer starken Säure zu erteilen, wodurch auch die naheliegende Forderung, die Tribasizität des ganzen Komplexes auf die Anwesenheit der drei Isonitrilgruppen, beziehungsweise auf deren Halbverseifungsprodukte zurückzuführen, erfüllt wird. Den H-Atomen der koordinierten Aquogruppe darf in diesem Falle keine wesentliche elektrolitische Dissoziationstendenz zugeschrieben werden.

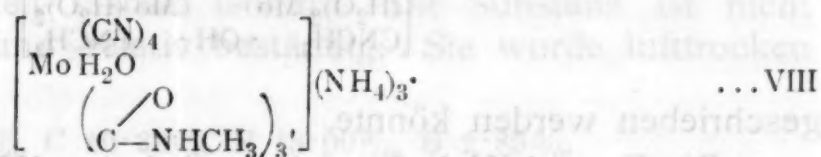
Im freien Zustande würde sich HO.C.NHCH_3 , sofort in HCO.NHCH_3 , dem Zwischenprodukt der vollständigen Hydrolyse der Isonitrile in HCOOH und NH_2CH_3 umlagern.

Ebenso erklärt sich die Bildung des Komplexes in salzsaurer Lösung durch die Formulierung VII in dem bereits angedeuteten Sinn: Durch die Säure wird die Hydrolyse der Isonitrilmoleküle katalysiert, der Koordinationsraum hemmt deren Ablauf, so daß bei stufenweisem Verlauf der Verseifung es möglich wird, Komplexe zu isolieren, welche die Halbhydrolysenprodukte in koordinativer Bindung enthalten.

Endlich das Ammoniumsalz dieser Säure. Um etwaige Zersetzungen in wässriger Lösung zu vermeiden, wurde der Versuch gemacht, durch die Herstellung des Ammoniumsalzes aus methylalkoholischer Lösung die Konstitution dieses Körpers zu klären.

In die methylalkoholische Lösung von C wurde trockenes Ammoniakgas in geringem Überschuß eingeleitet. Die Lösung, die bereits leichte flockenartige Gebilde ausscheidet, wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure eingeeengt, von der Mutterlauge befreit und der Rückstand getrocknet. Dieser stellte eine wachsartige braune krystalline Masse dar, die bereits trocken etwas nach Isonitril riecht. Sie ist in Wasser leicht löslich und zeigt unter dem Mikroskop ein homogenes Gefüge.

Die Verbrennung von 3.335 mg des NH_4 -Körpers ergab 1.066 mg Rückstand (MoO_3), was 21.29% Mo entspricht. Für



berechnen sich 21.52% Molybdän. Die Bildung eines Ammoniumsalzes mit sämtlichen Isonitrilresten im Molekül ist nur nach Formel VII ohne weitere Hilfsannahme zu erklären, wodurch die angeführte Schreibweise VII für den Körper C eine weitere Stütze erfährt.

Der Isonitrilgeruch des Körpers im trockenen Zustande ist auf eine geringe Überneutralisation mit Ammoniak bei dessen Herstellung zurückzuführen und nimmt nach dem Waschen mit Methylalkohol ab.

D

Der braunefarbte wässrige Auszug, der aus N' neben einem Rückstand E erhalten wurde, wurde im Vakuum zur Trockene gebracht. Beim Behandeln mit absolutem Methylalkohol ging noch ein ganz geringer Teil in Lösung, der in seinen Eigenschaften der Substanz C entspricht. Der Rückstand hievon war nahezu restlos wieder in Wasser löslich. Durch Einengen der Lösung im Vakuum konnte eine braune krystalline Masse gewonnen werden, die sich

als hygroskopisch und an der Luft zersetzlich erwies. Auch im geschlossenen Gefäß bildet sich allmählich eine wasserunlösliche Masse, die in ihrem Verhalten völlig dem Rückstand E gleicht.

Die Substanz D reagiert in wässriger Lösung schwach sauer. Die Titration führt zu keinem scharfen Endpunkt und läßt nur erkennen, daß für jedes Atom Molybdän noch weniger als ein Äquivalent Natronlauge verbraucht wird. Die Lösung riecht für sich kaum nach Isonitril und entwickelt erst beim Erwärmen mit Lauge lebhaften Karbylamingeruch.

Die Analyse der über Kalziumchlorid im Vakuum getrockneten Substanz ergab

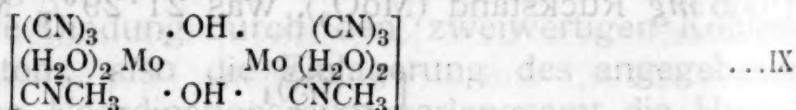
Mo 33.74%, C 20.69%, N 19.96%, H 3.10%, O 22.51%.

Es berechnen sich

Mo 33.68%, C 21.05%, N 19.65%, H 3.15%, O 22.45%

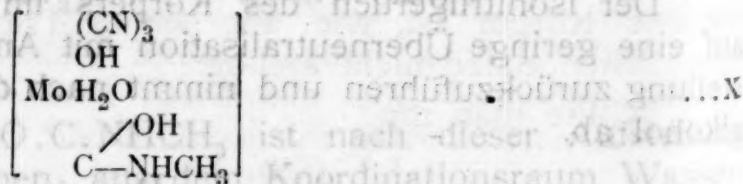
für $\text{Mo}(\text{CN})_3(\text{CNCH}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$.

Wird die Substanz jedoch im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, so verlieren 2.173 mg des Stoffes 0.140 mg oder 6.43% Wasser. Der Abgabe eines Wassermoleküls entspricht ein Trockenverlust von 6.30%, so daß unter Aufrechterhaltung der Koordinationszahl Acht die Verbindung zweikernig



geschrieben werden könnte.

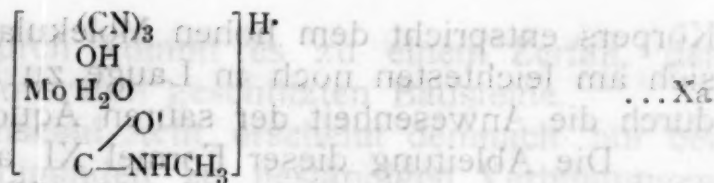
Die Formel IX ließe sich in einfacher Weise aus dem Formelbilde V ableiten und würde so dieses rückwirkend für den Körper C wahrscheinlich machen. Allein für C ist, wie bereits oben ausgeführt wurde, nur die Formulierung VII annehmbar. In analoger Weise läßt sich aber auch die Verbindung D im scharf getrockneten Zustand als



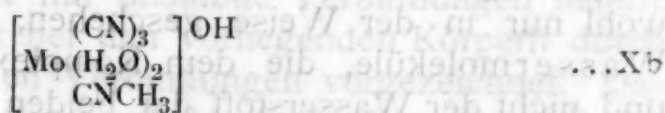
bezeichnen.

Der Formulierung entsprechend tritt mit Silbernitrat keine Silberzyanidfällung ein, sondern es erscheint an ihrer Stelle ein dunkelbrauner flockiger Niederschlag.

Formel X entspräche aber einer starken Säure. Daß der Körper dennoch in wässriger Lösung nur schwach saure Reaktion zeigt, könnte durch die Herausbildung eines hydrolytisch gespaltenen Salzes erklärt werden, das sich aus der starken Säure



und der damit isomeren schwachen Base



aufbaut. Demnach kann es zur Wiederabspaltung von H_2O aus $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHCH}_3$ kommen. Dieses Molekül Wasser wird von der Hydroxogruppe des Komplexes derartig gebunden, daß eine Hydroxylgruppe des Wassers abdissoziiert und sich so im Koordinationsraum eine zweite Aquogruppe herausbildet.

Im weiteren führt dieses Verhalten zur Bildung des Körpers E, der nunmehr mangels labiler Bausteine sich im Gegensatz vom gleichfalls sechszähligen Komplex D als stabil erweist.

E

Der in Wasser unlösliche Rückstand, die Substanz E, die sich aus allen anderen zuerst mit verdünnter Salzsäure behandelten Produkten, von denen hier die Rede war, bildet, sieht unter dem Mikroskop völlig einheitlich aus. Sie besteht aus kleinen braunen Täfelchen. Für sie konnte kein Lösungsmittel gefunden werden. Nur in Lauge geht sie, allerdings auch nur langsam, in Lösung. Diese Lösung entwickelt alsbald Isonitril. Die Substanz ist nicht mehr hygroskopisch und relativ beständig. Sie wurde lufttrocken analysiert:

Mo 39·38%, C 19·290%, N 18·000%, H 2·850%,

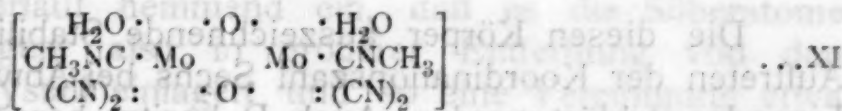
während sich für $\text{Mo}(\text{CN})_2(\text{CNCH}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}$

Mo 39·83%, C 19·900%, N 17·430%, H 2·900%

berechnen.

Die Bestimmung des Trockenverlustes im Vakuumexsikkator über Kalziumchlorid ergab, daß 5·265 mg der Substanz 0·360 mg oder 6·8% Wasser verlieren, während der Abgabe von einem Molekül Wasser pro Atom Molybdän 7·4% Gewichtsverlust entsprechen.

Der Körper, der nach verschiedenen Darstellungen in derselben Zusammensetzung gefunden wurde, wird meines Erachtens am besten durch die doppelkernige Formel

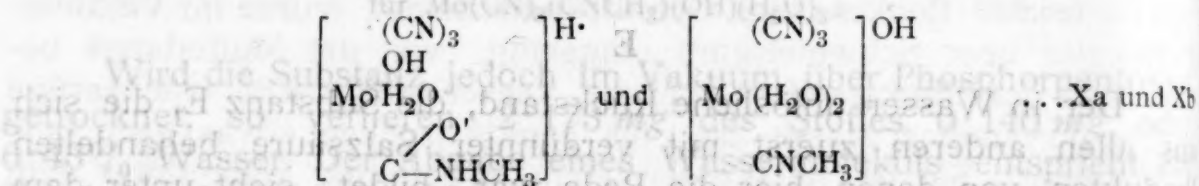


(lufttrocken mit zwei außenstehenden, im Vakuum abspaltbaren H_2O -Molekülen) zum Ausdruck gebracht. Die Schwerlöslichkeit des

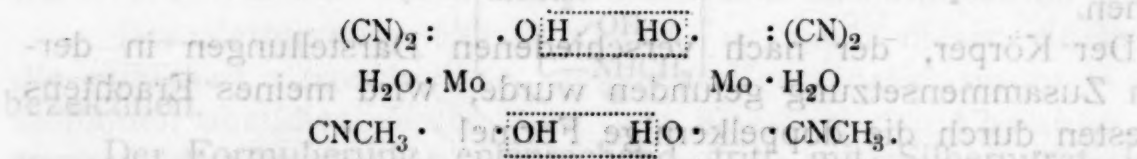
Körpers entspricht dem hohen Molekulargewicht und die Neigung, sich am leichtesten noch in Lauge zu lösen, wird in der Formel durch die Anwesenheit der sauren Aquogruppen ausgedrückt.

Die Ableitung dieser Formel XI aus der Diolformulierung IX der Verbindung D würde auf einige Hindernisse stoßen, denn die Abspaltung von Zyanresten aus der genannten Verbindung kann wohl nur in der Weise geschehen, daß ein Wasserstoffatom der Wassermoleküle, die dem Komplex sauren Charakter verleihen und nicht der Wasserstoff der beiden neutralen Olgruppen, sich mit dem Zyanrest vereinigt und als HCN austritt. Es müßte also an Stelle der Diaquo- μ -dioxo- eine Dihydroxo- μ -diolverbindung entstehen, die auf Grund ihrer basischen OH-Gruppen säurelöslich sein müßte. Es entsteht aber durch Blausäureabspaltung eine Verbindung, die am ehesten noch durch Lauge in Lösung zu bringen ist, was für die Anwesenheit saurer Aquogruppen spricht.

Sind hingegen in der sauer reagierenden Lösung des Körpers D die hydrolytischen Spaltprodukte



mit der nichtdissoziierten Form X im Gleichgewicht, so kann angenommen werden, daß die Anwesenheit der überschüssigen H-Ionen zur Abspaltung von Zyanresten und Entbindung von Blausäure führt. Durch den damit verbundenen Rückgang der sauren Reaktion kommt die basische Form Xb durch Gleichgewichtsverschiebung unter Neubildung der Säureform zum Verschwinden, so daß die Gesamtmenge des Stoffes nach Xa reagiert. Da daraus aber eine Zyangruppe als Blausäure austritt, erfolgt, um die Koordinationszahl Sechs aufrecht zu erhalten, wieder eine Rückverseifung des darin koordinativ gebundenen Halbhydrolysenprodukts VI und Aufnahme des austretenden Wassermoleküls als selbständigen Liganden in der Koordinationssphäre. Das heißt, es bildet sich intermediär Aquo-dihydroxo-dizyano-methylisonitril-molybdän. Zwei Moleküle dieses Komplexes können sich hierauf unter Wasseraustritt zur zweikernigen μ -Dioxoverbindung vereinigen:



Die diesen Körper auszeichnende Stabilität kann durch das Auftreten der Koordinationszahl Sechs bei Abwesenheit sehr labiler Liganden erklärt werden. Auch D besitzt bereits die Koordinationszahl Sechs; die Unbeständigkeit dieses Stoffes dürfte in einfacher Weise auf die Möglichkeit der ihm eigenen amphoteren Reaktion

zurückzuführen sein. Dadurch kommt es zu einem Zerfall, der sonst durch den Koordinationsraum geschützten Bausteine.

Die hohe Koordinationszahl Acht erscheint demnach nur bei unter sich völlig gleichen Liganden zu beständigen Verbindungen zu führen (Beispiel $K_4(Mo(CN)_8)$), während unter sich ungleiche Begleiter des Zentralatoms meist nur instabile Verbindungen liefern.

Der Weg des Zerfalls ist bei den vorliegenden Körpern durch die saure Reaktion der isolierten Verbindungen vorgezeichnet. Dadurch kommt es letzten Endes, sobald fast alles Isonitril im Koordinationsraum durch Wassermoleküle ersetzt oder halb verseift ist, noch zur Abspaltung von HCN und unter Wasseraustritt zur Bildung der stabilen sechszähligen μ -Dioxoverbindung.

b) Jodmethyl und $Ag_4(NH_3)_3[Mo(CN)_8]$.

Wie bereits erwähnt wurde, stößt die Herstellung von reinem trockenen $Ag_4Mo(CN)_8$ insofern auf Schwierigkeiten, als fürs erste das erstrebte Salz voluminös und schlecht filtrierbar ausfällt, fürs zweite es sich so zersetzlich erweist, daß es kaum das Trocknen verträgt. Aus diesem Grunde wurde der Versuch gemacht, das Silbersalz durch dessen Ammoniakat, das ohne Krystallwasser krystallisiert und in beständigen gelben Nadeln zu erhalten ist, zu ersetzen.

Das Ausgangsmaterial wurde aus dem rohen Silbermolybdänoctozyanid durch Auflösen in heißem, konzentrierten, wässrigen Ammoniak erhalten. Der unlösliche Rückstand wurde abfiltriert. Beim Erkalten fällt das angegebene Ammoniakat in gelben, glänzenden Nadeln aus.¹

Das feingepulverte Ammoniakat wurde mit der zwanzigfachen Menge Jodmethyl am Wasserbade unter Rückfluß durch 15 Stunden erwärmt und häufig geschüttelt. Das Erwärmen erwies sich hier im Gegensatz zu dem früher angegebenen Versuch als notwendig, da in der Kälte keine Reaktion beobachtet werden konnte. Nichtsdestoweniger zeigte sich nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Jodmethyls, daß die Ausbeute bedeutend gegen den mit dem ammoniakfreien Silbersalz ausgeführten Versuch zurückblieb. Ursache des schlechteren Reaktionsverlaufes kann das silberumhüllende Ammoniak sein. Man könnte auch eine sekundäre Einwirkung des freigemachten Ammoniaks auf die gebildeten Isonitrilgruppen verantwortlich machen, allein dann bliebe der trägere Reaktionsverlauf unaufgeklärt. Möglicherweise wirkt aber das Ammoniak nicht allein als isolierende Hülle verzögernd, sondern auch dadurch auf den Reaktionsverlauf hemmend ein, daß es die Silberatome ausgesprochen ionogen, also in größerer Entfernung von den Liganden in dem Krystall einlagert und so eine Vereinigung etwa freigewordener CH_3 - mit den CN-Resten erschwert.

¹ Z. f. anorg. Chem. 95, 167.

Die Isolierung der einzelnen Produkte wurde nach der bereits geschilderten Methode vorgenommen und führte zu völlig gleichen Substanzen. Mithin bedeutet für die Darstellung der Alkylierungsprodukte die Anwendung des Ammoniakats keinen wesentlichen Vorteil.

Die Äthylisierung.

Zum Schluß sei kurz der Äthylierungsversuch angeführt. Er bringt wesentlich nichts neues. In Analogie mit den Alkylierungen der Ferrozyanwasserstoffsäure könnte man auch hier unbeständigere und weniger additionsfähige Äthylderivate erwarten. Bei der ungewöhnlichen Zersetzlichkeit aller Alkylmolybdänzyanprodukte ist eine graduelle Einschätzung der Beständigkeit kaum möglich. Auch der Nachweis einer verringerten Additionsfähigkeit kann bei diesen Alkylierungsprodukten nicht erhofft werden, da eine solche bereits bei den Methylderivaten nicht mehr beobachtet werden konnte. Nur ein Abweichen von der aufgestellten Regel im entgegengesetzten Sinne könnte zur Beobachtung gelangen. Wie die folgenden Versuche aber zeigen, konnte ein Verstoß gegen diese Regelmäßigkeit nicht aufgedeckt werden.

Getrocknetes Silbermolybdänoctozyanid wurde in feinpulverisiertem Zustande mit der drei- bis vierfachen Menge Jodäthyl durch vier Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war der gesamte Inhalt in eine gelbe breiige Masse verwandelt. Sie wurde trockengesaugt (das Filtrat enthielt keine gelösten Stoffe), mit Äther gewaschen und, nachdem sich gezeigt hatte, daß durch andere Lösungsmittel keine teilweise Lösung erreicht werden konnte, mit Äthylalkohol, dann getrennt mit Wasser ausgezogen. Schließlich wurde der Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt und mit der so gewonnenen Lösung wie bei den anderen Versuchen verfahren.

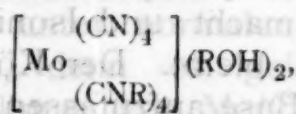
In dieser Art ließen sich die homologen Äthylderivate ganz in der bei den vorausgegangenen Versuchen angegebenen Art gewinnen. Es konnte bei keinem der Stoffe im chemischen Verhalten eine Abweichung von den homologen Methylabkömmlingen festgestellt werden. Selbst das Tetrazyano-tetraäthylisonitrilmolybdän krystallisiert mit zwei Molekülen Äthylalkohol. Die Anwesenheit des Krystallalkohols kann wegen der Unbeständigkeit der Substanz nur aus der Rückstandsbestimmung nachgewiesen werden. Gefunden wurden 28·54% MoO_3 , während sich für das angegebene Äthylierungsprodukt 28·13% berechnen.

Auch die anderen Äthylierungsprodukte, die teilweise saure Reaktion zeigten, sind den Methylderivaten vollständig homolog zu formulieren.

Zusammenfassung.

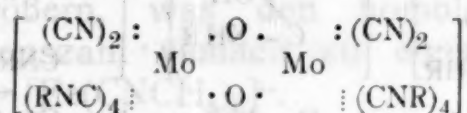
(Vgl. Reaktionsschema p. 695.)

1. Die Alkylierungsversuche führten zur Isolierung des Tetra-
cyanotetraalkylisonitrilmolybdändialkoholats



das unmittelbar aus der Reaktionsmasse erhalten wurde. Höher
alkylierte Produkte wurden nicht isoliert.

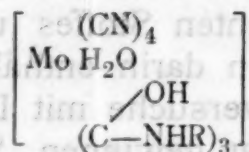
2. Das zweikernige Tetrazyanoctoisonitril- μ -dioxodimolybdän



ist bereits als ein Abbauprodukt zu betrachten, das durch die Ein-
wirkung von Feuchtigkeit entsteht.

3. Die angeführten Verbindungen geben alkohol- und wasser-
unlösliche Zerfallsprodukte. Durch die Einwirkung von verdünnter
Salzsäure findet eine stufenweise Verseifung der koordinativ
gebundenen Isonitrile statt. Der Koordinationsraum schützt das
Halbhydrolysenprodukt $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHR}$ vor rascher vollständiger Ver-
seifung zu HCOOH und RNH_2 , wohl durch die Bindung des
zweiwertigen Kohlenstoffs unmittelbar an das Zentralatom. Der
Atomkomplex $\text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{NHR}$ konnte als Baustein der im folgenden
unter 4 und 5 der Zusammenfassung angegebenen Komplexe durch
C (2) koordinativ an das Zentralatom Mo gebunden, festgehalten
werden. Er vertritt in den Komplexen die Stelle eines Neutralteiles.

4. Die aus dem Eindampfungsrückstand der Salzsäurelösung
durch Extraktion mit absolutem Alkohol gewonnene Verbindung



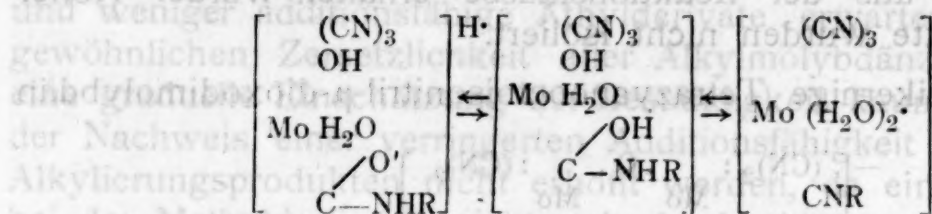
verhält sich wie eine starke dreibasische Säure. Dem Atomkomplex

OH
 $\text{C} \cdot \text{NHR}$ kommt mithin die Eigentümlichkeit zu, aus dem Koordi-
nationsraum H-Ionen abzu-dissoziieren und dem Komplex Säure-
charakter zu verleihen.

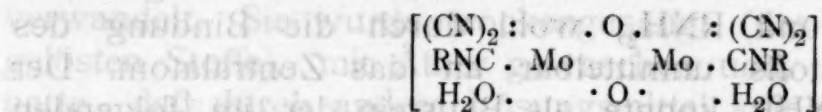
Von dieser Säure wurde aus alkoholischer Lösung das
Ammoniumsalz mit drei Molekülen NH_3 hergestellt.

5. Wasser wirkt auf den unter 4 beschriebenen Körper zer-
setzend ein. Es findet allmählich vollständige Verseifung der Halb-
hydrolysenprodukte statt. Sie macht jedoch halt, sobald nur ein

Isonitril, beziehungsweise ein Molekül von dessen Verseifungsprodukt nach der ersten Stufe vorhanden ist; denn in diesem Zustand besteht der Körper als einbasische Säure und kann aber gleichfalls in saurer Lösung durch Wasseraufnahme ein OH^- ionogen abspalten, also als Base fungieren. Das hiezu nötige Wasser liefert das Halbhydrolysenprodukt, wodurch die eingeleitete Verseifung rückgängig gemacht und Isonitril zurückgebildet wird, das koordinativ gebunden bleibt. Der Körper ist als Salz dieser Säure mit deren isomerer Base aufzufassen und zeigt infolge hydrolytischer Spaltung schwach saure Reaktion:

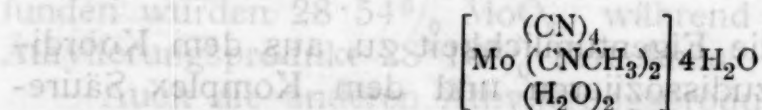


6. Infolge der sauren Reaktion des Stoffes kommt es zur Abspaltung von HCN . Durch den Austritt der Zyangruppe wird eine Koordinationsstelle frei, so daß die eingeleitete Verseifung wieder vollständig zurückgehen kann und in allen Molekülen die freien Stellen durch das bei der Rückverseifung freiwerdende Wasser besetzt werden. Unter Austritt von je einem Molekül Wasser aus den Hydroxogruppen zweier derart gebildeter Komplexe kommt es zu einer Dioxobrückenbindung zweier Kerne:



Dieser Körper übertrifft alle anderen isolierten Produkte an Beständigkeit, was wohl dem Umstande zugeschrieben werden darf, daß hier bei unter sich recht verschiedenen Liganden die Koordinationszahl Sechs vorliegt. Daß er stabiler als der unter 5 angegebene Komplex ist, der gleichfalls sechszähliges Molybdän als Zentralatom aufweist, beruht wohl auf der amphoteren Reaktionsmöglichkeit des letztgenannten Stoffes und auf der großen Umwandlungstendenz des einen darin enthaltenen Begleiters.

7. Die Methylierungsversuche mit Dimethylsulfat ließen einen ähnlich konstituierter Körper gewinnen. Seine Reindarstellung wird durch die Löslichkeitsverhältnisse der Haupt- und Nebenprodukte erschwert. Er wurde als



aufgefaßt und seine Bildung auf die Einwirkung von Wasser auf primär entstehendes Tetrazyano-tetramethylisonitril-molybdän zurückgeführt.

8. Die Arbeit zeigt im Vergleich mit den in der Einleitung erwähnten Untersuchungen den Einfluß der hohen Koordinationszahl Acht. Man kann sagen:

a) Nur Komplexe der Koordinationszahl Acht mit dem höchsten Grade der Symmetrie (vollständige Gleichheit der acht Begleiter) scheinen im allgemeinen beständig zu sein. Beispiel $K_4[Mo(CN)_8]$.

b) Nur unter den günstigsten Raum- und Ladungsverhältnissen zwischen dem Zentralatom und den Liganden kommt es zur Bildung von derartigen unter normalen Bedingungen beständigen achtzähligen Komplexen, denn es gelang, wie die vorliegende Arbeit zeigt, die Herstellung von $Mo(CNR)_8$ nicht, das ist die Einlagerung von acht Neutralteilen im Wege der Veresterung der in erster Sphäre gebundenen Ionen.

c) Verbindungen mit hoher Koordinationszahl verlieren das Vermögen, durch Aufnahme weiterer Reste oder Moleküle die Liganden zu vergrößern, was den homologen Komplexen mit niedriger Koordinationszahl vielfach zu eigen ist. Zum Beispiel: $[Fe(CN)_2(CNCH_3)_4] \rightarrow [Fe(CNCH_3)_6]^{2-}$.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal und Herrn Prof. Dr. Franz Faltis für die Erteilung wertvoller Ratschläge und Hinweise, die zum Ausbau der vorliegenden Arbeit ganz besonders beigetragen haben, aufrichtigst zu danken.

Es besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang.

Die Arbeiten werden bei Bezugnahme auf folgenden Literaturstellen:

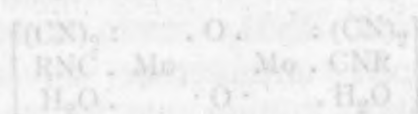
1. W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 1924, p. 401 ff.
2. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 61 ff.
3. " und E. Novak, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 229 ff.
4. " Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 508 ff.
5. " Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 401.

Zur Vereinfachung der experimentellen Bedingungen wurden die Versuche mit einer gegen Konvektion geschützten Elektrode vorgenommen, jedoch ist dieser Schutz keine notwendige Bedingung zur Erhaltung gesetzmäßiger Resultate, sondern dient lediglich zur Herstellung beständiger Versuchsbedingungen und zur möglichst weitgehenden Ausschaltung von Zufälligkeiten. Wir beweisen dies besonders, weil Herr Grube in seiner Arbeit über die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation (vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 11) sagt: "Natürlich wird man auch am Chrom bei anodischer Polarisation in saurer Lösung oxydische Deckschichten oder auch solche des festen Sauerstoffs bekommen können, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß Überspannungsercheinungen in der Elektrodenmasse eintreten, wenn man also die Diffusion beschleunigt." Demgegenüber muß betont werden, daß die natürliche Diffusion durch die gewählte Versuchsanordnung absolut nicht gestört wird, und daß gerade beim Chrom eine starke Beeinflussung der Zersetzung durch die Bedienung der Elektrode mit einem Elektrolyten nicht oder in nur sehr geringem Maße vorhanden ist (a. a. O. p. 104). Auch die lebhafteste Rührung kann, wie aus Versuchen von Nernst, Merrett u. a. hervorgeht, die an der Elektrode haftende Adhäsionsschicht niemals vollkommen entfernen. Der Charakter der Erscheinung wird nur dahin geändert, daß die Stromdichte, die zur Passivierung der Elektrode benötigt wird, wesentlich steigt und der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Zeit eine andere Form annimmt.

Die Molybdänoxidwasserstoffsäure (Molybdänoxidwasserstoffsäure) ist ein in der Natur vorkommendes Salz, das aus Molybdänoxid und Wasser besteht. Es ist ein weißer, kristalliner Feststoff, der in Wasser löslich ist. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.

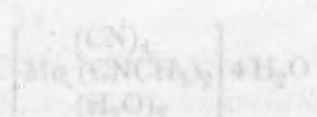
Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.

Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.



Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.

Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.



Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.

Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure. Die Molybdänoxidwasserstoffsäure ist ein wichtiges Reagenz in der organischen Chemie, insbesondere bei der Synthese von Molybdänoxid und Molybdätsäure.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen I

Eine Theorie der Polarisation bei anodischer Bedeckung und Passivierung von Metallen

Von

Wolf J. Müller und K. Konopicky

(Mit 2 Textfiguren)

(Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule, Wien)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Die experimentellen Untersuchungen, die der eine von uns¹ im Laufe der letzten Jahre über den zeitlichen Verlauf von Passivierungserscheinungen ausgeführt hat, haben zusammengefaßt folgende Ergebnisse gezeitigt:

1. Zwischen der bei bestimmter Stromdichte zur Passivierung einer Metallanode notwendigen Zeit und der angewandten Stromdichte besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang.²

¹ Die Arbeiten werden bei Bezugnahme mit folgenden Nummern zitiert:

1. W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektrochemie 1924, p. 401 ff.
2. Derselbe, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 61 ff.
3. » und E. Noack, Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 293 ff.
4. » Wiener Monatshefte f. Chemie 1927, Bd. 48, p. 559 ff.
5. » Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 401.

² Zur Vereinfachung der experimentellen Bedingungen wurden die Versuche mit einer gegen Konvektion geschützten Elektrode vorgenommen, jedoch ist dieser Schutz keine notwendige Bedingung zur Erhaltung gesetzmäßiger Resultate, sondern dient lediglich zur Herstellung konstanter Versuchsbedingungen und zur möglichst weitgehenden Ausschaltung von Zufälligkeiten. Wir betonen dies besonders, weil Herr Grube in seiner Arbeit über die Passivität der Metalle bei anodischer Polarisation (vgl. Zeitschr. f. Elektrochemie 1927, Bd. 33, p. 9) sagte: »Natürlich wird man auch am Chrom bei anodischer Polarisation in saurer Lösung oxydische Deckschichten oder auch solche des festen Salzes bekommen können, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß Übersättigungserscheinungen in der Elektrodenschichte eintreten, wenn man also die Diffusion erschwert.« Demgegenüber muß betont werden, daß die natürliche Diffusion durch die gewählte Versuchsanordnung absolut nicht gestört wird, und daß gerade beim Chrom eine starke Beeinflussung der Zeiterscheinung durch die Bedeckung der Elektrode mit einem Hütchen nicht oder in nur sehr geringem Maße vorhanden ist (a. a. O. p. 304). Auch die lebhafteste Rührung kann, wie aus Versuchen von Nernst, Meriam u. a. hervorgeht, die an der Elektrode haftende Adhäsionsschicht niemals vollkommen entfernen. Der Charakter der Erscheinung wird nur dahin geändert, daß die Stromdichte, die zur Passivierung der Elektrode benötigt wird, wesentlich steigt und daß der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Zeit eine andere Form annimmt.

2. Beim Eisen wurden Widerstandserhöhungen gemessen, welche gleichzeitig mit dem Abfall der Stromstärke und dem Ansteigen der Polarisation auftraten.

3. Beim Chrom wurde festgestellt, daß während des schnellen Abfalls der Stromstärke die Elektrode noch das unveränderte aktive Anfangspotential zeigte, welches erst nach weitgehendstem Abfall in das Potential des passiven Chroms übergang.

4. Ebenfalls beim Chrom wurde nachgewiesen, daß während des Abfalls der Stromstärke der Logarithmus i sehr angenähert umgekehrt der Zeit t seit Beginn des Abfalles proportional ist.¹

5. Beim Eisen und besonders beim Nickel wurde bei kleinen Stromdichten beobachtet, daß der Verlauf des Abfalls mit dem bei höheren Stromdichten, wo er zur wirklichen Passivierung führt, identisch ist; doch kommt es bei den niedrigen Stromdichten nicht zur Passivierung des Metalls, sondern lediglich zu einer Deckschichtenpolarisation im Sinne Förster's, wobei ein endlicher Reststrom übrigbleibt, der bei längerer Dauer des Versuches etwas ansteigt.²

Das Bild, welches sich für die Passivierung von Eisen, Nickel und Chrom qualitativ ergibt, ist demnach folgendes:

Beim anodischen Inlösengehen dieser Metalle bildet sich unter Erhaltung des Potentials des aktiven Metalles mit der Zeit eine isolierende Deckschicht aus. Durch diese Deckschicht wird die freie Elektrodenoberfläche verkleinert. Hierdurch steigt der Ohm'sche Widerstand in der Grenzschrift und es tritt gleichzeitig eine starke Erhöhung der effektiv wirksamen Stromdichte ein.³ Überschreitet dieselbe einen bestimmten Wert, der neben der Art des Metalles auch von der Natur des Elektrolyten abhängt, so tritt Passivierung des Metalles ein. Wird diese kritische Stromdichte nicht erreicht, so tritt die Erscheinung der Deckschichtenpassivierung im Sinne Förster's auf, welche dadurch charakterisiert ist, daß das Metall mit der Wertigkeit der aktiven Stufe, aber bei scheinbar höherem Potential in Lösung geht. Nach diesen Vorstellungen tritt der Abfall der Stromstärke, welcher eventuell zur Passivierung führt, am aktiven Metall durch Abdeckung der Elektrode durch eine nichtleitende Deckschicht ein.

Im nachstehenden wird der Versuch gemacht, auf Grund dieser Vorstellung eine quantitative Theorie der hier auftretenden Polarisationserscheinungen, die man nach Art ihrer Entstehung als Bedeckungspolarisation bezeichnen kann, zu geben.

Theorie der Bedeckungspolarisation.

Die Annahme, welche wir entsprechend den oben erwähnten qualitativen Beobachtungen einer quantitativen Fassung der Theorie zugrundelegen, sind folgende:

¹ W. J. Müller und E. Noack, 3.

² W. J. Müller, 4.

³ Derselbe, a. a. O., 1.

Ist in der einer Metallanode anliegenden Lösungsschicht durch die Wirkung des Stromes Sättigung an irgendeinem Salz, basischem Salz oder Hydroxyd des Metalls erreicht, welches sich aus dem in Lösung gehenden Metallion bildet, so wird sich dieses Salz auf der Anode abscheiden. Alle diese Verbindungen stellen schlechte Leiter dar, es wird also die dem Strom zur Verfügung stehende freie Fläche verkleinert. Auf Grund der Gültigkeit des Faraday'schen und Ohm'schen Gesetzes läßt sich für den Zusammenhang zwischen Zeit, Stromstärke und freier Oberfläche folgende Beziehung ableiten:

Nach dem Faraday'schen Gesetz geht während der kurzen Zeit dt eine Metallmenge $dm = B i dt$ in Lösung; da nach Voraussetzung Sättigung in der Schicht erreicht ist, wird sich also eine entsprechende Salzmenge $dm = (1-u) k i dt$ auf der Elektrode abscheiden; k ist gleich dem Äquivalentgewicht des sich abscheidenden Salzes, dividiert durch die Faraday'sche Konstante 96 450.¹ $(1-u)$ ist die Überföhrungszahl des Anion, der Anteil uk wird durch Überföhrung entfernt.

Diese Menge dm deckt ein Flächenteilchen dF mit einer Schicht von der Dicke δ ab, wobei $s \delta dF = dm$ ist, wobei s das spezifische Gewicht des sich abscheidenden Salzes bedeutet. Aus diesen beiden Beziehungen ergibt sich

$$dF = \frac{k(1-u)}{\delta s} i dt \quad (1)$$

Die Beobachtungen an Elektroden, bei welchen nach Abfall des Stromes keine Passivierung eintritt, zeigen,² daß der Abfall der Stromstärke nicht bis auf 0 geht, sondern daß ein gewisser Reststrom i_r übrig bleibt. Es wird also für die Schichtbildung nicht die gesamte Stromstärke i , sondern eine Stromstärke $i - i_r$ verwendet. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache geht die Gleichung 2 über in die Gleichung

$$dF = \frac{(1-u)k}{\delta s} (i - i_r) dt. \quad (2)$$

Der Zusammenhang der jeweils herrschenden Stromstärke i mit dem zur gleichen Zeit noch undeckt vorhandenen Flächen-teile $F_0 - F$ (F_0 ist die freie Anodenfläche zu Anfang, F die zur Zeit t schon abgedeckte Fläche) läßt sich nach dem Ohm'schen Gesetz berechnen.

So lang die Elektrodenpotentiale konstant sind, gilt in einer derartigen galvanischen Kombination das Ohm'sche Gesetz in der

¹ Diese Menge kann auch durch Diffusionserscheinungen etwas kleiner sein. Die Diffusionserscheinungen spielen, wenn mit der geschützten Elektrode gearbeitet wird, gegenüber den Überföhrungserscheinungen eine sehr kleine Rolle und können in erster Annäherung vernachlässigt werden.

² W. J. Müller, 4, p. 566.

Form der Gleichung

$$e + e = E = i w, \quad (3)$$

wo e das von außen an die Zelle angelegte Potential, E die Summe der Elektrodenpotentiale unter Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation bedeutet.¹ Der Widerstand der Zelle setzt sich aus drei Größen zusammen:

1. dem Widerstand w_0 von der Kathode bis zur Flüssigkeitsschicht, in welcher die Deckschicht entsteht;
2. dem Widerstand in dieser Flüssigkeitsschicht und
3. den Ausbreitungswiderständen vor dieser Schicht.

Aus der Tatsache, daß bei reiner Bedeckung (ohne eintretende Passivierung) ein merklicher Reststrom bleibt, kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß die Abdeckung nicht so vor sich geht, daß die ganze Fläche restlos abgedeckt wird und nur in der Mitte die freie Fläche übrig bleibt, sondern daß sich die Schicht porös ausbildet. In diesem Fall wird der Übergangswiderstand außerordentlich klein.²

Wir brauchen also für unseren Gesamtwiderstand nur den Widerstand w_0 und den Widerstand der in der Deckschicht vorhandenen Flüssigkeitsschicht zu berücksichtigen. Setzen wir $\lambda = \frac{1}{\kappa}$

(κ ist spezifische Leitfähigkeit der in der Grenzschicht vorhandenen Lösung, bezogen auf Kubikzentimeter, δ wie oben die Dicke der Schicht und $F_0 - F$ die freie Oberfläche), so wird der Widerstand in der Schicht $w_1 = \frac{\delta}{\kappa(F_0 - F)}$.³

Die Gleichung ergibt in der Beziehung des Ohm'schen Gesetzes ein Gesetz

$$E = i \left(w_0 + \frac{\delta}{\kappa(F_0 - F)} \right). \quad (4)$$

Durch Umformen dieser Gleichung erhalten wir

$$F_0 - F = \frac{i \delta}{\kappa w_0 (E/w_0 - i)}. \quad (5)$$

¹ Da während der Ausscheidung die Konzentration des Metallsalzes in der Adhäsionsschicht nach den Voraussetzungen konstant bleibt, kann natürlich eine Änderung der Konzentrationspolarisation nicht eintreten. Überdies kann die Konzentrationspolarisation schon nach der Nernst'schen Formel keine wesentliche Rolle spielen, da ja eine Konzentrationsänderung um eine Zehnerpotenz einer Potentialänderung von einigen 1/100 V entspricht und kleine Änderungen der Konzentration, wie sie hier nur vorkommen können, natürlich nur einen sehr geringen Betrag ausmachen.

² Der Fall ist hier derselbe, wie wenn wir einen Gasstrom durch eine kleine Öffnung oder durch eine poröse Platte derselben Porenöffnung drosseln. Im ersten Fall tritt ein starker Ausbreitungswiderstand auf, im zweiten Fall dagegen kein wesentlicher.

³ Vgl. W. J. Müller, 1, p. 408.

durch Differenzieren erhalten wir

$$-dF = \frac{\partial}{\partial w_0} \frac{E/w_0 di}{(E/w_0 - i)^2} \quad (6)$$

die gewünschte Beziehung zwischen Stromstärke und Zeit durch Kombination der Gleichung 5 und 2

$$\frac{\partial}{\partial w_0} \frac{E/w_0}{(E/w_0 - i)^2} di = \frac{k \partial (1-u)}{\partial s} (i - i_r) dt, \quad (7)$$

in dieser Gleichung lassen sich die Variablen trennen und man erhält die einfache Differentialgleichung

$$\frac{\alpha k (1-u) w_0^2}{s \partial^2} \frac{di}{(i - i_r) (E/w_0 - i)^2}, \quad (8)$$

Diese Gleichung läßt sich durch Partialbruchzerlegung integrieren und man erhält für den Zusammenhang von Zeit und Stromstärke:

$$t = C + \frac{s \partial^2 E}{\alpha k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \cdot \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln \frac{E/w_0 - i}{i - i_r} \right]. \quad (9)$$

In der Gleichung 9 läßt sich die Integrationskonstante durch Einführung der Grenzbedingung $t = 0$, bestimmen.

Um das Rechnen einfacher zu gestalten, wollen wir uns zuerst überlegen, welche Glieder man hierbei vernachlässigen kann. Zu diesem Zweck ziehen wir Gleichung 9 auseinander.

$$t = C + \frac{s \partial^2 E}{\alpha k (1-u) (E/w_0 - i_r) w_0^2} \cdot \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (E/w_0 - i) - \right. \quad (4)$$

$$\left. -\frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (i - i_r) \right]. \quad (10)$$

Nähert sich i dem Werte i_0 , also der Größe E/w_0 , so werden das erste und das zweite Glied beträchtlich wachsen, während das dritte Glied nahezu konstant bleibt und eine unbedeutende Größe (0 bis 2) vorstellt. Es kann also für die Grenzwertbestimmung ruhig vernachlässigt werden. Folgender Ausdruck bleibt stehen:

$$t = C + \frac{s \partial^2 E}{\alpha k (1-u) (E/w_0 - i_r)} \cdot \left[-\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln (E/w_0 - i) \right]. \quad (11)$$

Dieser kann auch geschrieben werden:

$$t = C + \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) (E/w_0 - i_r)} \cdot \left[\frac{1}{E/w_0 - i} - \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln \frac{E/w_0 - i}{E/w_0 - i_r} \right] \quad (12)$$

In dieser Gleichung steht im ersten Glied unter der Klammer der gleiche Ausdruck wie im Logarithmus, nämlich $\frac{1}{E/w_0 - i}$, welcher Wert in der Nähe der Grenze ($E/w_0 - i = 0.001$ oder weniger) eine große numerische Zahl vorstellt, der gegenüber ihr Logarithmus nahezu verschwindet; das logarithmische Glied kann also für die Berechnung der Integrationskonstanten vernachlässigt werden.

Man erhält durch Einsetzen des Wertes von i für $t = 0$

$$C = \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \cdot \frac{1}{E/w_0 - \frac{E}{w_0 + \frac{\delta}{\alpha F_0}}}$$

oder nach Auflösung des Doppelbruches

$$C = \frac{s \delta F_0 \left(w_0 + \frac{\delta}{\alpha F_0} \right)}{k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \quad (13)$$

Nun ist $w_0 + \frac{\delta}{\alpha F_0}$ fast gleich w_0 , $E/w_0 - i_r$ fast gleich dem $E/w_0 = i_0$.

Die Konstante nimmt die einfache Form der Gleichung

$$C = \frac{s}{k (1-u)} \frac{\delta F_0}{i_0} \quad (14)$$

an, in welcher abgesehen von δ nur absolut bestimmte Größen vorkommen. Die gesamte Gleichung nimmt demnach die Form

$$t = \frac{s}{k (1-u)} \frac{\delta F_0}{i_0} + \frac{s \delta^2 E}{\alpha k (1-u) w_0^2 (E/w_0 - i_r)} \cdot \left[\frac{1}{E/w_0 - i} + \frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln \frac{E/w_0 - i}{i - i_r} \right] \quad (15)$$

an. Diese Gleichung setzt sich zusammen aus der Integrationskonstanten, einer hyperbolischen Funktion $\frac{1}{E/w_0 - i}$ und einer logarithmischen Funktion $\frac{1}{E/w_0 - i_r} \ln \frac{E/w_0 - i}{i - i_r}$. Betrachten wir

zunächst die Bedeutung der Integrationskonstanten, so sieht man ohne weiteres, daß t gleich der Integrationskonstanten wird, wenn der Zahlenwert der hyperbolischen Funktion gleich dem der logarithmischen geworden ist. Hierdurch ist eine Beziehung zwischen dem Zeitpunkt, in dem die beiden Funktionen sich aufheben und der zur Zeit 0 herrschenden Stromdichte $\frac{i_0}{F_0}$ und der Schichtdicke δ gegeben.

Für sehr kleine Zeiten t ist i nur wenig kleiner als i_0 , nach Gleichung 4 wird der Zahlenwert des hyperbolischen Gliedes sehr hoch und muß für $t=0$ gleich der Integrationskonstanten sein. Die unter dem Logarithmus stehende Funktion ist während des ganzen Verlaufes positiv. Der Zahlenwert unter dem Logarithmus ist zu Anfang kleiner als 1 und stellt die Größe des Nenners der hyperbolischen Funktion dar, dividiert durch die Stromstärke. Also ist es der Logarithmus einer Größe von derselben Größenordnung als der Nenner des hyperbolischen Gliedes, er kann also wie oben schon angeführt im Anfang vernachlässigt werden. Mit Kleinerwerden von i nähert sich der hyperbolische Ausdruck einer negativ bleibenden Konstanten, während das logarithmische Glied durch 0 hindurchgeht und steigend höhere Werte annimmt.

Hieraus ergibt sich, daß die Zeitkurve des Stromabfalles sich aus zwei Abschnitten zusammensetzt, wobei für den ersten Abschnitt sehr angenähert eine rein hyperbolische Form, für den zweiten Abschnitt eine rein logarithmische Form herauskommt.

Um ein Bild der hier herrschenden Zahlenbeziehungen und den nach der Theorie zu erwartenden Kurvenformen zu erhalten, berechnen wir eine theoretische Abfallkurve. Unter Annahme von $\delta=10^{-3}cm$ und einer Anfangsstromstärke von 0.100 Amp., einem Reststrom von 0.002 Amp. und der Faraday'schen Konstante für wasserfreies Eisensulfat, dessen Dichte mit $s=3$ angenommen, ergibt sich eine theoretische Abfallkurve, für welche die Zahlenwerte in Tab. 1 vereinigt sind und welche in Fig. 1 als Kurve b eingetragen ist.

Tabelle 1.

i	hyperbol. Glied	logar. Glied	Zeit	$F_0 - F$	effekt. Stromd. Amp./cm ²
0.100	—	—	—	1.00	0.1
0.098	— 500	—	5.0	0.05	2
0.095	— 200	—	13.4	0.019	5
0.090	— 100	— 22	16.3	0.009	10
0.080	— 50	— 14	18.1	0.004	20
0.060	— 25	— 4	19.1	0.0015	40
0.040	— 17	+ 4	18.6	0.00067	50
0.020	— 12.5	+ 14	20.4	0.00025	80
0.010	— 11	+ 25	24.5	0.00011	90
0.005	— 10.5	+ 35	27.5	0.00005	95

In Tabelle 1 steht in Spalte 1 die Stromstärke i in Amp., in Spalte 2 der Wert der hyperbolischen Funktion, Spalte 3 der Wert der logarithmischen Funktion, Spalte 4 die sich daraus ergebende Zeit t , in Spalte 5 die noch freie Fläche $F_0 - F$ und in Spalte 6 die effektiv zur Zeit t herrschende Stromstärke. Letztere beiden Spalten sind aus Kolonne 2 und 4 berechnet, für die effektive Stromdichte ergibt sich die Gleichung

$$\frac{i}{F_0 - F} = \frac{k w_0 (E/w_0 - i)}{\delta} \quad (16)$$

Auf den ersten Blick sieht man die Ähnlichkeit, welche diese Kurve mit dem in den zitierten Arbeiten (Müller 1, 3, 4) veröffentlichten besitzt.

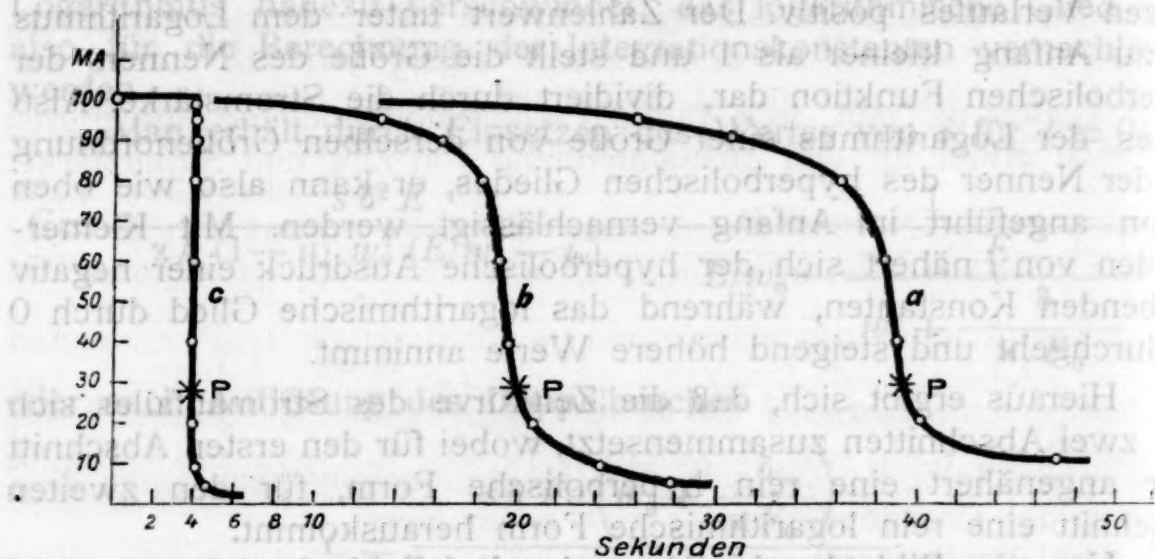


Fig. 1 zu Tab. 1.

Aus den Zahlenwerten für die einzelnen Funktionen, wie aus der graphischen Darstellung sieht man ohne weiteres, daß bis zu einem $i = 0.080$ eine fast rein hyperbolische Funktion maßgebend ist. Der Übergang von der hyperbolischen zur logarithmischen Form fällt mit dem steilen Abfall zusammen, in welchem der Punkt P demjenigen Wert entspricht, bei welchem sich das hyperbolische und logarithmische Glied gerade aufheben. Man sieht, daß dieser Wert von t praktisch mit dem in den früheren Arbeiten als charakteristisch benutzten Zeitwert für den schnellen Abfall (Passivierungszeit) zusammenfällt. Auf die sich hieraus ergebenden Beziehungen dieser Abfallzeit t und der Größe i_0 , wird später eingegangen werden.

Von diesem Punkt P an gilt fast rein der logarithmische Verlauf des Abfalles. Die untere Kurve a stellt unter Voraussetzung einer Dicke $\delta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ und Kurve c für die Schichtdicke $\delta = 10^{-4} \text{ cm}$ dar.

Der große Einfluß der Schichtdicke auf die Kurvenform kommt daher, daß diese in der Konstanten der Funktion als Quadrat vorkommt. Die kleine Schichtdicke bewirkt ein sehr flaches Verlaufen der hyperbolischen Funktion, so daß die beinahe eckig aussehende Kurve c herauskommt.

Vergleich der Theorie mit Beobachtungen.

Als Material für den Vergleich der hier entwickelten Theorie mit Beobachtungen kommen Strom-Zeitkurven, welche unter Beobachtung aller in die Gleichung eingehender Größen angestellt werden, in Betracht.

Aus den theoretischen Kurven erhellt schon, daß der Abfall verhältnismäßig schnell vor sich geht und daher nur Beobachtungen gebraucht werden können, bei welchen der Stromverlauf mit der Zeit mit momentan registrierenden Instrumenten aufgenommen ist.

An solchem Material lag eine Reihe von Oszillographenaufnahmen vor, welche der eine von uns in Gemeinschaft mit E. Noack aufgenommen hat.

Da die Aufnahmen schon vor einiger Zeit gemacht wurden, war dabei auf einige Größen, welche in der Rechnung eine Rolle

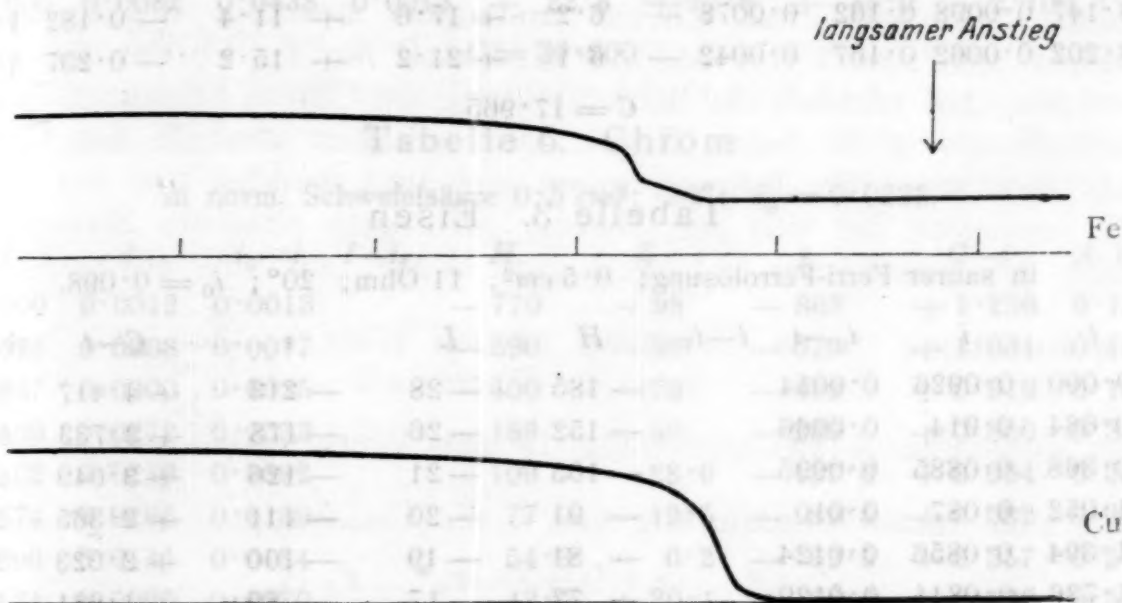


Fig. 2. Fe = Kurve der Tabelle 4; Cu = Kurve der Tabelle 1.

spielen, keine Rücksicht genommen worden. Es war dies besonders die Bestimmung der für diese Rechnung fundamentalen Größe w_0 , die sich aber wenigstens angenähert aus den Oszillographenaufnahmen selbst berechnen läßt. Es wird betont, daß bei allen Kurven Rücksicht darauf genommen war, daß an der Kathode der Zelle keinerlei Polarisation auftrat. Beim Eisen konnte dies durch Verwendung einer sauren Ferro-Ferri-Lösung als Elektrolyt bewirkt werden, in anderen Fällen wurde mittels einer Hilfselektrode die Kathode mit annähernd der gleichen Stromstärke wie sie beim Versuch selbst in Anwendung kam, vorpolarisiert und hiedurch für den Versuch praktisch konstant gemacht.

Die Auswertung der Kurven wird nach folgendem Verfahren vorgenommen: Die Grundgleichung 15 wurde unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $\frac{E}{w_0}$ sehr angenähert i_0 ist, umgeformt in

Tabelle 2. Kupfer

in norm. Schwefelsäure 0.5 cm^2 ; 5 Volt; 18.6 Ohm ; 20° ; $i_0 = 0.1730$,
 $i_r = 0.0020$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^3$
13.000	0.1695	0.0035	0.1675	— 285.7	— 22.4	— 308.1	+ 4.965	1.61
13.333	0.1670	0.0060	0.1650	— 166.7	— 19.1	— 185.8	+ 3.632	1.92
15.667	0.1640	0.0090	0.1620	— 111.1	— 16.7	— 127.8	+ 2.295	1.79
17.000	0.1520	0.0210	0.1500	— 47.6	— 11.3	— 58.9	+ 0.965	1.64
17.267	0.1430	0.0300	0.1410	— 33.3	— 8.9	— 42.2	+ 0.698	1.65
17.534	0.1270	0.0460	0.1250	— 21.8	— 5.8	— 27.6	+ 0.431	1.56
17.854	0.0740	0.099	0.720	— 10.1	+ 1.84	— 8.73	+ 0.111	1.35
17.934	0.0500	0.123	0.048	— 8.13	+ 5.43	— 2.70	+ 0.031	(1.15)
17.986	0.032	0.141	0.030	— 7.08	+ 8.94	+ 1.86	— 0.021	(1.14)
18.093	0.013	0.160	0.011	— 6.24	+ 15.47	+ 9.23	— 0.128	1.39
18.147	0.0098	0.162	0.0078	— 6.2	+ 17.6	+ 11.4	— 0.182	1.60
18.202	0.0062	0.167	0.0042	— 6.1	+ 21.2	+ 15.2	— 0.237	1.56

$C = 17.965$

Tabelle 3. Eisen

in saurer Ferri-Ferrolösung; 0.5 cm^2 ; 11 Ohm; 20° ; $i_0 = 0.098$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^3$
19.000	0.0926	0.0054		— 185	— 28	— 213	+ 4.417	2.08
19.684	0.914	0.0066		— 152	— 26	— 178	+ 3.733	2.10
20.368	0.0885	0.0095		— 105	— 21	— 126	+ 3.049	2.42
21.052	0.087	0.010		— 91	— 20	— 111	+ 2.365	2.13
21.394	0.0856	0.0124		— 81	— 19	— 100	+ 2.023	2.02
21.736	0.0841	0.0129		— 72	— 17	— 89	+ 1.681	1.89
22.078	0.0812	0.0186		— 59.5	— 15	— 74.5	+ 1.339	1.80

(passiv!)

$C = 23.417$

Tabelle 4. Eisen

in saurer Ferri-Ferrolösung; 0.5 cm^2 ; 11 Ohm; 20° ; $i_0 = 0.186$.

t	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^3$
8.000	0.179	0.0070		— 143	— 17	— 160	+ 2.920	1.83
8.430	0.1775	0.0085		— 118	— 16	— 134	+ 2.490	1.86
8.860	0.1745	0.0115		— 82.0	— 15	— 97	+ 2.060	1.91
9.290	0.170	0.0160		— 62.5	— 12.7	— 75.2	+ 1.630	2.16
9.720	0.1653	0.0207		— 48.3	— 11	— 59.4	+ 1.200	2.02
10.150	0.151	0.0340		— 29.4	— 8.1	— 37.5	+ 0.770	2.05
10.365	0.146	0.0390		— 25.6	— 7.1	— 32.7	+ 0.555	1.70
10.580	0.122	0.0630		— 15.9	— 3.6	— 19.5	+ 0.340	1.70
10.644	0.099	0.0870		— 11.5	— 0.7	— 12.2	+ 0.276	2.26

(passiv!)

$C = 10.920$

Tabelle 5. Nickel

in norm. Schwefelsäure; 0.5 cm^2 ; 18.6 Ohm ; 1.50 Volt ; $i_0 = 0.0520$; $i_r = 0.0069$.

t	$A \cdot 10^2$	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^2$
965	1.61	24.000	0.0449	0.0071	0.0380	-141	-37	-178	+6.900 3.88
632	1.92	25.000	0.0438	0.0082	0.0369	-122	-33	-155	+5.900 3.81
295	1.79	26.000	0.0428	0.0092	0.0359	-109	-30	-139	+4.900 3.53
965	1.64	27.000	0.0422	0.0098	0.0353	-102	-28	-130	+3.900 3.00
398	1.65	28.000	0.0402	0.0118	0.0333	-84.7	-23	-107.7	+2.900 2.69
131	1.56	29.500	0.0336	0.0184	0.0267	-54.3	-8.3	-62.6	+1.400 2.24
11	1.35	30.500	0.0216	0.0304	0.0147	-32.9	+16.1	-16.8	+0.400 2.38
31	(1.15)	31.000	0.0157	0.0363	0.0088	-27.6	+31.4	+3.8	-0.100 2.63
21	(1.14)	31.500	0.0123	0.0397	0.0054	-25.2	+44.2	+19.0	-0.600 3.15
28	1.39	31.500	0.0089	0.0431	0.0020	-23.2	+68	+44.8	-1.600 3.57
82	1.60	33.000	0.0082	0.0438	0.0013	-22.8	+77.8	+55.0	-2.100 3.82
37	1.56	$C = 30.900$							

Tabelle 6. Chrom

in norm. Schwefelsäure 0.5 cm^2 ; 20° ; $i_0 = 0.0225$.

t	$A \cdot 10^2$	i	$i_0 - i$	$i - i_r$	H	L	ε	$C - t$	$A \cdot 10^2$
8.000		0.0312	0.0013		-770	-98	-868	+1.256	0.145
8.225		0.0308	0.0017		-590	-89	-679	+1.031	0.153
8.337		0.0300	0.0025		-400	-72	-472	+0.919	0.195
8.450		0.0272	0.0053		-189	-50	-239	+0.806	0.338
8.562		0.0233	0.0092		-109	-28.6	-137.6	+0.694	0.507
8.674		0.0195	0.0130		-77	-12.5	-89.5	+0.582	0.643
8.899		0.0141	0.0184		-54.3	-6.2	-62.5	+0.357	0.570
9.124		0.0095	0.0230		-43.5	+20.1	-23.4	+0.132	0.564
9.302		0.0060	0.0265		-37.8	+45.6	+7.8	-0.046	0.590
9.480		0.0039	0.0286		-35.0	+61.3	+26.3	-0.224	0.852
9.658		0.0032	0.0293		-34.2	+68.1	+33.9	-0.402	1.185
9.836		0.0025	0.0300		-33.4	+76.5	+43.1	-0.580	1.345
10.014		0.0018	0.0307		-32.6	+87.2	+54.6	-0.758	1.385
10.370		0.0014	0.0311		-32.1	+95.5	+63.4	-1.114	1.725
$C = 9.256$									

die Gleichung

$$t = \frac{s}{k(1-u)} \cdot \frac{\delta F_0}{i_0} + \frac{s \delta^2}{\alpha k(1-u) w_0} \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2.3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right] \quad (17)$$

Für die Auswertung dieser Gleichung werden aus den Oszillographenkurven die zusammengehörigen Werte von t und i ermittelt. Die Versuchskonstanten i_0 , E , w_0 stehen über jeder Tabelle. Aus den Werten von i wird in der 5. Kolonne das hyperbolische, in der 6. Kolonne das logarithmische, in der 7. Kolonne die Summe

der beiden Glieder, welche den Klammerausdruck der Formel vorstellen, berechnet.

Durch Interpolation auf den Wert von i , bei welchem der Klammerausdruck verschwindet, erhält man $C = P$. $(C - t)$ dividiert durch den Klammerausdruck (ε) muß nach der Formel die Konstante A ergeben.

Es steht daher in Kolonne 8 $(C - t)$ und in Kolonne 9 die erhaltene Konstante A . Die Berechnung wurde vorgenommen erstens für Kupfer in Schwefelsäure; zweitens für Eisen in saurer Ferri-Ferro-Lösung (zwei Kurven); drittens Nickel in Schwefelsäure; viertens Chrom in Schwefelsäure.

Die Durchsicht der Tabellen zeigt, daß bei Kupfer, Eisen und Nickel die Konstante A eine gute Konstanz zeigt, während beim Chrom ein deutlicher Gang vorhanden ist.

Der Unterschied in dem Verhalten von Kupfer, Eisen und Nickel einerseits und Chrom andererseits bestätigt die Resultate, welche von einem von uns mit E. Noack für das Chrom abgeleitet wurden, daß nämlich die Schichtbildung am Chrom prinzipiell anders verläuft als z. B. beim Eisen. Wir schalten deshalb das Chrom aus den weiteren Betrachtungen aus und wenden uns der Frage zu, inwieweit der von der Theorie geforderte absolute Zusammenhang der Konstanten C und A gilt. Wenn wir uns erinnern, daß

die Konstante C aus Gleichung 14 den Wert $\frac{s}{k(1-u)} \cdot \frac{\delta F_0}{i_0}$ und

die Konstante A aus Gleichung 17 den Wert $\frac{s \delta^2}{zk(1-u)w_0}$ hat, er-

gibt sich durch Eliminierung von δ die Gleichung

$$\frac{C^2}{A} = \frac{zs \cdot 96450 \cdot w_0}{k(1-u)} \cdot \left(\frac{F_0}{i_0} \right)^2 \quad (18)$$

In dieser Gleichung stehen auf der rechten Seite nur absolut bestimmbare Größen, nämlich das spezifische Gewicht der Substanz, welche die Schicht bildet, ihr elektrochemisches Äquivalentgewicht, die Überführungszahl des Kations, die spezifische Leitfähigkeit und die aus dem Versuch sich ergebenden Größen, nämlich die anfängliche Stromdichte und der anfängliche Widerstand.

Um den Vergleich der so gewonnenen Zahl mit den Angaben der Literatur durchführen zu können, formen wir die Gleichung so um, daß z auf der linken Seite allein steht. Die so erhaltene Gleichung für z lautet:

$$z = \left[\frac{C^2 \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^2}{A} \frac{1-u}{w_0 \cdot 96450} \right] \frac{k}{s} \quad (19)$$

Aus den Versuch kann der Ausdruck $\left[\frac{C^2 \left(\frac{i_0}{F_0} \right)^2}{A} \frac{1-u}{96450 w_0} \right]$ berechnet werden. Die Überführungszahlen entnehmen wir den

Tabellen Landoldt-Börnsteins. Sie ist für Kupfer in gesättigter Lösung 0.725. Für Eisen und Nickel sind keine Zahlen angegeben. Trägt man Überführungszahlen zweiwertiger Sulfate mit der Konzentration auf, erkennt man, daß für gleiche Konzentrationen so ziemlich die gleichen Überführungszahlen gelten; wir werden für Eisen und Nickel ebenfalls den Wert von 0.725 einsetzen.

Für eine Reihe von Stoffen, welche nach den chemischen Verhältnissen für die Schichtbildung in Betracht kommen, wurde spezifisches Gewicht und Äquivalentgewicht aus den Tabellen entnommen und durch Einsetzen in die Gleichung 19 die Werte für α berechnet.

Der Zusammenhang der Konstanten C und A.

Tabelle 7. Kupfer.

C: 17.965; Mittelwert von A: 1.60×10^{-2} (ohne den eingeklammerten Werten);
der Klammerausdruck ergibt sich zu $10.5 \cdot 10^{-4}$.

Salz	α	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
CuSO ₄	79.5	3.58	22.2	232	—
Cu(OH) ₂	48.8	3.37	14.5	152	—
CuSO ₄ · 5 aq	124.9	2.27	55	577	458

Tabelle 8. Eisen.

(Aus Versuch 1.)

(Aus Versuch 2.)

C: 23.417; Mittelwert von A: 2.06×10^{-2} ;
gemittelter Klammerausdruck 6.29×10^{-4} .

C: 10.920; Mittelwert von A: $1.95 \cdot 10^{-2}$.

Salz	k	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
Fe(OH) ₃	—	3.6	(um einen Anhaltspunkt für das spez. G. des Ferrohydroxyds zu haben)	—	—
Fe(OH) ₂	44.9	(3.6)	12.5	78.6	—
FeSO ₄	78	2.99	25.4	160	—
FeSO ₄ · 7 aq	139	1.9	73.2	461	470

Tabelle 9. Nickel.

C: 30.900; Mittelwert von A: 3.10×10^{-2} ; der Klammerausdruck ergibt sich zu 1.24×10^{-4} .

Salz	k	s	k/s	$\alpha \cdot 10^4$ (ber.)	$\alpha \cdot 10^4$ (Tabellenwert)
NiSO ₄	77.38	3.06	25.3	31	—
NiSO ₄ · 7 aq	140.43	1.98	70.7	88	452

Es zeigte sich, daß sowohl beim Kupfer als beim Eisen ein mit der Literatur sehr gut übereinstimmender Wert von α für die stabilen Hydrate sich ergibt.

Beim Nickel ist der berechnete Wert wesentlich zu klein. Die Versuche am Nickel waren, wie a. a. O. (4) angegeben, mit metallurgischem, kohlenstoffhaltigem Nickel ausgeführt. Da die Konstante C hauptsächlich von der wirklich freien Oberfläche des aktiven Metalls abhängt, ist es klar, daß bei derartigen Legierungen, bei denen nur ein Teil der Oberfläche aus reinem Metall besteht, die Konstante C zu klein ausfallen muß. Die Resultate am Nickel bedürfen daher der Nachprüfung mit chemisch reinem Material. Um die Theorie an großem Material zu prüfen, sind Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Auf Grund der qualitativ in einer Reihe von Arbeiten festgestellten Tatsachen, daß die je nach der Natur des Metalls und des Elektrolyten zur Bedeckungspassivierung oder zur wirklichen Passivierung führende Polarisation nur scheinbar und auf Widerstandseffekte zurückzuführen ist, wurde lediglich auf Grund der Gültigkeit des Faraday'schen und Ohm'schen Gesetzes eine Gleichung für den Abfall der Stromstärke mit der Zeit abgeleitet. Die Gleichung lautet in der in der Arbeit verwendeten abgekürzten Form:

$$t = C + A \left[-\frac{1}{i_0 - i} + \frac{2 \cdot 3}{i_0} \log \frac{i_0 - i}{i - i_r} \right]$$

Die Konstante C ergibt sich als diejenige Zeit, bei welcher die Summe der unter der Klammer stehenden Funktionen 0 wird. Die Konstante A wurde in einer Reihe von Fällen (Kupfer in schwefelsaurer, Eisen in saurer Ferri-Ferro-, Nickel in schwefelsaurer Lösung) ausgewertet und es ergab sich in einem weiten Gebiet eine deutliche Konstanz. Nur für Chrom, bei dem nach den qualitativen Feststellungen nicht eine einfache Schichtbildung durch ausgeschiedenes Chromosalz stattfindet, zeigte sich ein deutlicher Gang der Konstanten.

Für die in chemisch reiner Form benutzten Metalle Eisen und Kupfer ergab die Rechnung, unter der Annahme, daß die Schicht aus den normalen Hydraten bestehe, den Wert für die Leitfähigkeit in den Poren der Schicht, welcher mit den Zahlen, die Landolt-Börnstein für die gesättigte Lösung angibt, sehr gut übereinstimmt.

Dieses Resultat ist dasselbe beim Eisen, welches im Verlauf der Bedeckung passiv wird, wie beim Kupfer, welches lediglich Bedeckungspassivität im Sinne Förster's zeigt.

Hiemit ist in diesem Fall der absolute Beweis für die Tatsache geliefert, daß sich während der Bedeckung das Potential des Metalles nicht ändert, sondern daß die auftretende scheinbare Potentialänderung bloß auf die Widerstandsänderung durch die Ausbreitung der Deckschicht zurückzuführen ist.

Weiterhin beweist dies die Richtigkeit der von einem von uns seit 1903 vertretenen Anschauung, nämlich, daß in einem Metall, welches in Lösung geht, außer der Konzentrationspolarisation keine irgendwie geartete Polarisation als solche auftritt.

Die Gleichartigkeit des Verlaufes der Zeit—Stromkurve bei Kupfer, bei dem keine Passivierung eintritt, und bei Eisen, welches passiv wird, beweist, daß die Passivierung lediglich durch einen Vorgang im Metall besteht und daß dieser Vorgang nur durch die bei der Bedeckung auftretende hohe Stromdichte bewirkt werden kann.

Die bisher erhaltenen Zahlen reichen noch nicht aus, genaue Aussagen über die »effektive passivierende Stromdichte« zu machen. Die von einem von uns in der Arbeit I, p. 408, gegebene Schätzung von zirka 10 Ampere pro Quadratcentimeter erscheint etwas niedrig, der richtige Wert dürfte bei zirka 50 bis 70 Ampere pro Quadratcentimeter liegen, jedoch sind hier noch genaue Messungen erforderlich.

Bezeichnungen.

B	Faraday'sche Konstante.
m	Abgeschiedene Menge Salz.
n	Überführungszahl des Kations.
i	Stromstärke in Ampere.
t	Zeit in Sekunden.
δ	Schichtdicke in Zentimeter.
F_0	Fläche zu Anfang (Kubikzentimeter).
F	Abgedeckte Fläche.
$F_0 - F$	Noch freie Fläche.
s	Spezifisches Gewicht der abgeschiedenen Substanz.
k	Äquivalentgewicht des Salzes.
E	Elektromotorische Kraft im Stromkreis.
n_0	Widerstand im Stromkreis ohne der Deckschicht.
α	Spezifische Leitfähigkeit der Lösung in der Schicht.
i_0	Stromstärke zu Beginn der Abscheidung.
C	Integrationskonstante.
A	Summenkonstante.

v. Braun und Steindorff, Ber., 38, 3083 (1905).

v. Braun, Ber., 43, 2853 (1910); 46, 1788 (1913).

v. Braun und Goll, Ber., 59, 1333 (1927).

Schmidt, Ber., 55, 1534 (1922).

Monatsh. f. Chemie, 48, 521 (1927).

Ber., 46, 2856 (1910).

Neue Synthese und Reindarstellung des Hexamethylenimins

Von

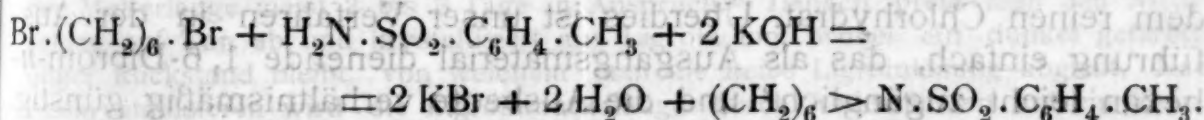
Adolf Müller und Anton Sauerwald

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Hexamethylenimin, $(\text{CH}_2)_6 > \text{NH}$, das Ringhomologe des Piperidins, bildet sich nach v. Braun und Mitarbeitern¹ aus ζ -Chlor- (oder ζ -Brom)-*n*-hexylamin, $\text{Hlg.}(\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$, durch intramolekularen Ringschluß in sehr geringer Ausbeute neben höhermolekularen Produkten. Dieselbe Base soll nach Schmidt² durch Erhitzen von salzsaurem Hexamethyldiamin, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, unter Abspaltung von Chlorammonium in guter Ausbeute entstehen. Sowohl die freien Basen, die nach diesen Methoden erhalten werden, als auch ihre Derivate zeigen beträchtliche Unterschiede in ihren Eigenschaften.

Eine andere Möglichkeit zum Hexamethylenimin zu gelangen, schien uns die Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,6-Dibrom-*n*-hexan zu bieten:



Das nach dieser Gleichung zu erwartende *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin sollte beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure das Chlorhydrat der Base liefern. Tatsächlich erhielten wir, wie vor kurzer Zeit mitgeteilt,³ das Chlorhydrat einer mit α -Pipecolin isomeren, aber von diesem verschiedenen Base, über deren Konstitution wir dort noch nichts aussagen konnten, die wir aber nunmehr als Hexamethylenimin erkannt haben. Die dort beschriebenen Derivate sind daher als Abkömmlinge des Hexamethylenimins anzusprechen. Den Konstitutionsbeweis erbrachten wir, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, nach v. Braun⁴ durch Aufspaltung des Benzoyl-

¹ v. Braun und Steindorff, Ber., 38, 3083 (1905).

v. Braun, Ber., 43, 2853 (1910); 46, 1788 (1913).

v. Braun und Goll, Ber., 60, 1533 (1927).

² Schmidt, Ber., 55, 1584 (1922).

³ Monatshefte f. Chemie, 48, 521 (1927).

⁴ Ber., 46, 2856 (1910).

hexamethylenimins mit Phosphorpentachlorid und Überführung des entstandenen 1,6-Dichlor-*n*-hexans in 1,6-Diphenoxyhexan. Das letztere zeigte den gleichen Schmelzpunkt 83°, wie aus reinem 1,6-Dibrom-*n*-hexan und Phenolnatrium dargestelltes Diphenoxyhexan. Der Mischschmelzpunkt der beiden war ebenfalls derselbe.

Sowohl die von uns dargestellte freie Base als auch sämtliche Derivate derselben (Chlorhydrat, Platin- und Goldsalz, Pikrat, Benzoylderivat, quartäres Jodmethylat und das Platinsalz des entsprechenden Chlormethylats) weisen gegenüber den von v. Braun und von Schmidt beschriebenen Körpern bedeutende Unterschiede auf. Den Grund dafür erblicken wir darin, daß die von den genannten Forschern dargestellten Basen Verunreinigungen enthalten. Letztere entstehen bei der Bildung der Basen nach den eingangs erwähnten Methoden durch Nebenreaktionen,¹ sind wahrscheinlich mit Hexamethylenimin isomer und von diesem kaum zu trennen. Bei der Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1,6-Dibrom-*n*-hexan treten wohl auch Nebenreaktionen auf, aber von den dabei entstehenden Produkten ist neben *N*-*p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin nur eines, das *N,N'*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,6-diamino-*n*-hexan, fest und von ersterem infolge der verschiedenen Löslichkeit in Äther leicht zu trennen, während die anderen Nebenprodukte als Öl abfiltriert werden. Daher liegt der Vorteil unserer Methode in der Gewinnung der Base in Form eines gut krystallisierenden und deshalb leicht rein darstellbaren Derivates (*N*-*p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin), dessen Überführung in die freie Base zu keinerlei störenden Nebenreaktionen Anlaß gibt. Man erhält die Base als völlig einheitlichen Körper aus dem reinen Chlorhydrat. Überdies ist unser Verfahren in der Ausführung einfach, das als Ausgangsmaterial dienende 1,6-Dibrom-*n*-hexan leicht zugänglich² und die Ausbeute verhältnismäßig günstig. Aus 100 g 1,6-Dibromhexan werden zirka 13·2 g = 23·8% der Theorie Hexamethyleniminchlorhydrat erhalten. Daher unterliegt es jetzt keiner besonderen Schwierigkeit mehr, das Hexamethylenimin zum Gegenstand weiterer Untersuchungen zu machen. Bezüglich der wichtigsten Eigenschaften der Base und ihrer Derivate sowie der Unterschiede gegenüber den bis jetzt bekannten Produkten verweisen wir auf den experimentellen Teil. Um eine leichte Reproduzierbarkeit des Hexamethylenimins zu gewährleisten, geben wir eine eingehende Beschreibung unserer Operationen.

¹ Schmidt (l. c.) gibt keinen Beweis für die Konstitution seines Hexamethylenimins. Da nach Blaise und Houillon, Compt. rend. Acad. Sciences, 142, 1541 (1906); 143, 361 (1906), beim Erhitzen von salzsaurem Octamethyldiamin, beziehungsweise Dekamethyldiamin α -*n*-Butylpyrrolidin, beziehungsweise α -*n*-Hexylpyrrolidin entstehen soll, erscheint es uns möglich, daß das Hexamethylenimin von Schmidt α -Äthylpyrrolidin enthält, oder nur letzteres vorstellt. Versuche zur Darstellung von α -Äthylpyrrolidin und seiner Derivate sind in Bearbeitung, um einen Vergleich mit den von v. Braun und von Schmidt beschriebenen Produkten zu ermöglichen. Darüber soll bald berichtet werden.

² Monatshefte f. Chemie, 48, 521 (1927).

Experimenteller Teil.

N-p-Toluolsulfonylhexamethylenimin.

Die von uns bereits gegebene Vorschrift¹ ergänzen wir wie folgt. Zu einer auf dem Wasserbad am Rückflußkühler siedenden Lösung von 90.0 g (1 Mol) 1,6-Dibrom-*n*-hexan und 63.1 g (1 Mol) *p*-Toluolsulfamid in 270 cm³ 95prozentigem Alkohol setzt man eine Lösung² von 41.4 g (2 Mol) Kaliumhydroxyd in 41.4 cm³ Wasser und 414 cm³ 95prozentigem Alkohol in fünf gleichen Anteilen zu. Ein neuer Anteil wird immer erst nach Verbrauch des Alkalis hinzugefügt. Nach Zusatz des letzten Anteiles spült man die Lauge mit wenigen Kubikzentimetern Wasser und Alkohol nach. Nach zirka 15 stündigem Kochen ist alles Alkali verbraucht (die Lösung reagiert mit Lakmuspapier neutral oder schwach sauer). Hierauf wird der Alkohol aus einem lebhaft siedenden Wasserbad möglichst vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Äther und lauwarmem³ Wasser aufgenommen, die ätherische Lösung dreimal mit lauwarmem Wasser gewaschen und in einen Erlenmeyer-Kolben umgefüllt. (Diese Operationen müssen in einem Zug ausgeführt werden, weil sich bei längerem Stehen der ätherischen Lösung oder bei Anwendung von kaltem Wasser aus der übersättigten ätherischen Lösung ein Niederschlag [*N,N*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,6-diamino-*n*-hexan] ausscheidet.) Nach möglichst vollständigem Abdestillieren des Äthers (zuletzt aus einem lebhaft siedenden Wasserbad) wird der Rückstand noch warm, nach Zusatz einiger Tonsplitter, in einen Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure gebracht und evakuiert. Nach einigen Tagen erfolgt Krystallausscheidung, man läßt weitere 2 bis 3 Tage über Schwefelsäure im Vakuum stehen und verrührt die Masse während dieser Zeit öfters. Den erhaltenen zähen Krystallbrei bringt man mit im ganzen 300 bis 400 cm³ Äther in eine Reibschale, verreibt, saugt ab und wäscht den Niederschlag mit Äther. Das rohe, farblose *N,N*-Bis-*p*-toluolsulfonyl-1,6-diaminohexan wiegt zirka 17.3 g. Aus dem klaren ätherischen Filtrat destilliert man den Äther wieder wie vorher möglichst vollständig ab und läßt wieder im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure stehen. Den nach einigen Tagen ausfallenden Niederschlag verrührt man wiederholt, läßt im Vakuum stehen, bis der Krystallbrei nicht mehr dichter wird und saugt möglichst vollständig ab. Das Absaugen bei möglichst gutem Vakuum nimmt wegen der hohen Viskosität der Mutterlauge meist 2 bis 3 Tage in Anspruch.⁴ Danach preßt man den Niederschlag auf Ton ab und krystallisiert aus Ligroin um, wobei ein dunkel gefärbter, öliges Rückstand bleibt, von welchem man die heiße Ligroinlösung abgießt. Nach Auskrystallisieren wird die Ligroinmutterlauge durch Abdestillieren auf ein kleines Volum gebracht, wodurch sich weitere Mengen der Substanz gewinnen lassen. Auf diese Art werden zirka 24 g = 25.8% der Theorie (bezogen auf 1,6-Dibromhexan) farbloses *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin vom Schmelzpunkt 72 bis 74° erhalten, welches noch nicht ganz rein ist, aber zur Darstellung des Hexamethylenimins ohne weiteres verarbeitet werden kann.

Zur Abspaltung des Toluolsulfonylrestes werden *a* g *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin mit 3 *a* cm³ konzentrierter Salzsäure (*d* 1.19) 6½ Stunden auf 160° im Bombenrohr erhitzt. Die dunkel gefärbte Masse wird mit Wasser aufgenommen, das Toluol ausgeäthert, die wässrige Lösung von wenig braunschwarzem Niederschlag abfiltriert, mit überschüssiger Kalilauge unter Kühlung versetzt und mit

¹ Monatshefte f. Chemie, 48, 524 (1927). Inzwischen untersuchten wir den Einfluß des Zusatzes der Gesamtmenge der alkoholischen Lauge auf einmal oder in 14 gleichen Anteilen und der Erhöhung des Wassergehaltes der alkoholischen Lauge auf die Ausbeute an *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin. In allen Fällen erhielten wir nur schlechtere oder höchstens fast gleiche Ausbeuten, wie beim oben beschriebenen Verfahren.

² Diese Lösung ist nicht ganz homogen und wurde daher jedesmal durchgeschüttelt.

³ Man verwendet das Wasser so warm, als das mit Rücksicht auf den Äther möglich ist.

⁴ Diese Filtration wird ganz unmöglich, wenn die Mutterlauge infolge mangelhafter Ausführung der früheren Operationen noch wasserhaltig ist.

Wasserdampf destilliert, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Nach Ansäuern mit der berechneten Menge Salzsäure wird auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft. Man erhält auf diese Weise das rohe Hexamethyleniminchlorhydrat als schwach bräunliche Krystallmasse in einer Ausbeute von zirka 92·5% der Theorie bezogen auf *N-p*-Toluolsulfonylhexamethylenimin, 23·8% der Theorie bezogen auf 1,6-Dibromhexan.

Durch Umkrystallisieren des rohen Chlorhydrats aus einem Gemisch von 5 Vol. Aceton + 1 Vol. Alkohol wird das Hexamethyleniminchlorhydrat rein erhalten. Feine, rein weiße, nicht hygroskopische Nadeln vom Schmelzpunkt 236° (korr.).¹

v. Braun und Goll geben für den Schmelzpunkt des Hexamethyleniminchlorhydrats 222° an, während Schmidt dasselbe im Gegensatz zur Angabe dieser Forscher und zu unserem Befund als sehr hygroskopisch bezeichnet.

Für das orangegelbe Platinsalz des Hexamethyleniminchlorhydrats, das sich in Wasser ziemlich leicht und selbst in siedendem Alkohol sehr schwer löst, fanden wir (l. c.) den Zersetzungspunkt 196 bis 197° (korr.). v. Braun und Steindorff beschreiben das Platinsalz als in rotgelben Nadeln krystallisierend, in warmem Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallwasserhaltig, vom Schmelzpunkt 149° (unter Aufschäumen). Schmidt bezeichnet das Platinsalz als hellgelb, in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer löslich vom Zersetzungspunkt 191°.

Das Goldsalz erhält man leicht durch Vermischen einer Lösung von Chlorhydrat mit einer Lösung von Goldchlorid als gelben krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löst. Es zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. In offener Kapillare schmilzt es vom oberen Rand der Füllung von zirka 195° an allmählich unter Gasentwicklung und ist bei zirka 206° vollständig geschmolzen. Schärfer kann man den Schmelzpunkt unter schwacher Zersetzung bei zirka 206° (korr.) in zugeschmolzener Kapillare beobachten.

0·1900 g Substanz gaben 0·0867 g Au.

Ber. für $C_6H_{11}NCl_4Au$: Au 44·90%;

gef.: Au 45·63%.

Nach v. Braun und Steindorff fällt das Goldsalz als rotes Öl aus, welches zu einer unscheinbaren festen roten Masse erstarrt.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Pikrinsäure und von freiem Hexamethylenimin sofort als gelber feinkrystallinischer Niederschlag aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und kann aus Benzol gut umkrystallisiert werden. Es schmilzt scharf bei 146·5° (korr.).

0·1671 g Substanz gaben 0·2697 g CO₂ und 0·0720 g H₂O.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_7N_4$: C 43·88, H 4·92%;

gef.: C 44·02, H 4·82%.

Das Pikrat verhält sich nach v. Braun und Steindorff wie das Goldsalz, nach Schmidt schmilzt es bei 85°.

¹ Den unkorrigierten Schmelzpunkt haben wir l. c. mit 234° angegeben.

Hexamethyleniminphenylthioharnstoff, bis jetzt nicht beschrieben, bildet sich sehr leicht unter schwacher Wärmeentwicklung beim Vermischen von alkoholischen Lösungen der freien Base und Phenylsenfö. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143° (korr.).

0.1152 g Substanz gaben 0.2792 g CO_2 und 0.0812 g H_2O .

0.2122 g „ 22.15 cm^3 N (18° , 756 mm).

0.1899 g „ 0.1923 g BaSO_4 .

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$: C 66.60, H 7.74, N 11.96, S 13.69%;

gef.: C 66.10, H 7.89, N 11.99, S 13.91%.

Für das *N,N*-Dimethylhexamethyleniminiumjodid fanden wir den Schmelzpunkt 265° (korr., in zugeschmolzener Kapillare unter geringer Zersetzung).¹ v. Braun und Steindorff und ebenso Schmidt geben für denselben 214 bis 215° an.

Wir stellten nun auch das Platinsalz mit dem entsprechenden Chlorid (aus dem Jodid mittels Silberchlorid) dar. Es ist orange-farben, sehr leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser. Sein Zersetzungspunkt liegt bei zirka 233° (korr.).

0.1363 g Substanz gaben 0.0398 g Pt.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Pt}$: Pt 29.38%;

gef.: Pt 29.20%.

v. Braun und Steindorff und Schmidt bezeichnen dieses Platinsalz übereinstimmend als in kaltem und heißem Wasser schwer löslich und vom Zersetzungspunkt 245 bis 255° .

Reindarstellung des freien Hexamethylenimins.

Da wir auf möglichst Reinheit der freien Base zwecks Bestimmung ihrer physikalischen Konstanten Wert legten, benutzten wir zu ihrer Darstellung das durch Umkrystallisieren aus Aceton-Alkohol gereinigte, bei 236° schmelzende Chlorhydrat. Man trägt das feste Chlorhydrat in überschüssige 50 prozentige Kalilauge (am besten in einem Meßzylinder mit eingeschliffenem Stöpsel) ein, fügt noch festes pulverisiertes Kali hinzu, bis sich dieses nicht mehr löst, und schüttelt mehrmals mit wenig² wasserfreiem Äther aus, dessen oben aufschwimmende Lösung man nach Absetzen des Niederschlags jedesmal mit einer Pipette abhebt. Die vereinigten ätherischen Lösungen trocknet man mit festem Kali, gießt von letzterem vorsichtig ab und destilliert. Wird das Destillat nochmals destilliert, so erhält man das Hexamethylenimin ganz rein bei 138.0 bis 138.2° unter 749 mm siedend. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von piperidinähnlichem Geruch. Bei -20° erstarrt es nicht nach einigen Stunden. Schmidt gibt für den Siedepunkt des Hexamethylenimins 126 bis 127° an, v. Braun und Goll finden Kp_{759} 134 bis 135° .

¹ L. c., 527.

² Hexamethylenimin ist, wie wir gefunden haben, mit Ätherdämpfen ziemlich leicht flüchtig.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes führten wir mit einem Sprengel-Ostwald'schen Pyknometer von 5 cm^3 Inhalt aus. Temperaturangaben korrigiert, Werte für die Dichte auf Wasser von 4° und den leeren Raum bezogen. Wir fanden:

$$d_4^{15.0} = 0.8841, d_4^{20.0} = 0.8799, d_4^{25.0} = 0.8770.$$

v. Braun und Goll finden für $d_4^{22} = 0.8643$, Schmidt gibt $d^{15} = 0.829$ an.

Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

0.2224 g Substanz im Anilindampf gaben 52.10 cm^3 Luft bei 19.2 und 738.3 mm .

Ber. für Molgew. 99.1 ;

gef.: $D = 3.660$ und Molgew. $= 106.1$.

Für n_D^{20} fanden wir den Wert 1.4654 . v. Braun und Goll geben $n_D^{23} = 1.4570$ an.

Das Benzoylhexamethylenimin, welches wir in gewöhnlicher Weise nach Schotten-Baumann darstellten, ging bei 12 mm konstant bei 190.0 bis 190.5° fast vollständig über. Beim Einkühlen in Eis-Kochsalz erstarrt es nach einigen Stunden zu einer harten Krystallmasse. Es schmilzt dann bei 36.0° (korr.).

0.1240 g Substanz gaben 0.3506 g CO_2 und $0.0937\text{ g H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ON}$: C 76.79 , H 8.44% ;

gef.: C 77.11 , H 8.46% .

Nach v. Braun und Steindorff ist Benzoylhexamethylenimin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Aufspaltung des Benzoylhexamethylenimins.

5.0 g Benzoylhexamethylenimin wurden mit 5.1 g Phosphor-pentachlorid zusammengeschmolzen und nach 5 Minuten langem Kochen am Rückfluß langsam abdestilliert. Nachdem das Phosphor-oxychlorid übergegangen war, destillierte die Hauptmenge bei 190 bis 200° über. Das Destillat wurde mit Wasser zersetzt, mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der nach Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wurde mit einem großen Überschuß von Phenolnatrium in alkoholischer Lösung $12\frac{1}{2}$ Stunden gekocht, mit Wasserdampf destilliert, nach Kühlen des Rückstandes der Niederschlag abgesaugt, auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach einmaligem Umkrystallisieren wurden 2.76 g 1,6-Diphenoxy-*n*-hexan $= 41.5\%$ der Theorie erhalten. Der Schmelzpunkt 83 bis 83.5° (korr.) ändert sich nicht durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol. Der Mischschmelzpunkt mit aus reinem 1,6-Dibrom-*n*-hexan und Phenolnatrium in gleicher Weise dargestelltem 1,6-Diphenoxy-*n*-hexan zeigt keinen Unterschied.

0.1312 g Substanz gaben 0.3846 g CO_2 und $0.0925\text{ g H}_2\text{O}$.

Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2$: C 79.95 , H 8.21 ;

gef.: C 79.95 , H 7.89 .

Über eine neue bequeme Darstellung von 1, 7-Dioxy-*n*-heptan (Heptamethylenglykol) und 1, 7-Dibrom-*n*-heptan

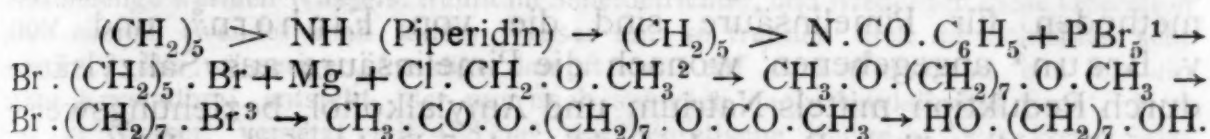
Von

Adolf Müller und Erich Rölz

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. November 1927)

1, 7-Dibrom-*n*-heptan, $\text{Br} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{Br}$, und 1, 7-Dioxy-*n*-heptan, $\text{HO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{OH}$, werden nach den bisher bekannten Methoden, wie es scheint, am besten mittels folgender Reihe von Reaktionen dargestellt:



Die Darstellung größerer Mengen von 1, 7-Dibrom-*n*-heptan gestaltet sich somit ziemlich kostspielig. Um uns eine Untersuchung über die Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf 1, 7-Dibrom-*n*-heptan zwecks Darstellung des noch unbekannten zyklischen Heptamethylenimins möglich zu machen, waren wir daher gezwungen, nach einer Methode zu suchen, die eine billige und bequemere Darstellung des genannten Bromides gestattet.

Vor kurzer Zeit hat der eine von uns in Gemeinschaft mit A. Sauerwald gezeigt,⁴ daß Adipinsäuredimethylester (und, wie wir inzwischen fanden, auch Adipinsäurediäthylester) mittels Natrium und absolutem Alkohol (Methode von Bouveault und Blanc) mit einer Ausbeute von zirka 55% der Theorie in *n*-Hexandiol-1, 6 übergeführt werden kann. Da es seit langem bekannt ist,⁵ daß Korksäuredimethylester nach derselben Reaktion 1, 8-Dioxy-*n*-octan in guter Ausbeute ergibt, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß es gelingen würde, auch den Pimelinsäurediäthylester, als Ester der dazwischen liegenden Säure, nach der für Adipinsäuredimethyl-

¹ v. Braun, Ber., 37, 3210 (1904).

² Dionneau, Bull. Soc. Chim. de France (4), 7, 327, C. 1910, II 16; Ann. Chimie (9), 3, 243 (1915).

³ Das 1, 7-Dibrom-*n*-heptan kann auch aus 1, 5-Dibrom-*n*-pentan über Pimelinsäurenitril und Dibenzoylheptamethyldiamin mittels Phosphorpentabromid dargestellt werden. J. v. Braun und C. Müller, Ber., 39, 2021 (1906).

⁴ Monatshefte f. Chemie, 48, 523 (1927).

⁵ Bouveault und Blanc, Compt. rend. Acad. Sciences, 137, 328; C. 1903 II, 711.

ester ausgearbeiteten Methode zu reduzieren. Ein Versuch zur Reduktion des ersteren ist unseres Wissens nur einmal in der Literatur beschrieben: Dionneau¹ reduzierte den Ester nach den von Bouveault und Blanc für den Adipinsäurediäthylester gemachten Angaben und erhielt das Glykol in so geringer Ausbeute, daß eben nur eine Identifizierung desselben möglich war. Dagegen ist es uns gelungen, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, durch Anwendung von weitgehend entwässertem² Äthylalkohol für die Reduktion, Abtrennung des gebildeten Glykols durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, Abdestillieren des Wassers im Vakuum und Destillation des Rückstandes im Vakuum reines 1, 7-Dioxy-*n*-heptan in einer Ausbeute von 60% der Theorie zu gewinnen. Das 1, 7-Dibrom-*n*-heptan läßt sich aus dem Glykol durch Einleiten von Bromwasserstoff bei 130 bis 140° leicht in einer Ausbeute von 74% der Theorie darstellen.

Die Anwendbarkeit unseres Verfahres in größerem Maßstab ist an die Bedingung geknüpft, über Pimelinsäurediäthylester in größerer Menge zu verfügen. Die besten bekannten Darstellungsmethoden für Pimelinsäure sind die von Einhorn³ und von v. Braun⁴ angegebenen, wonach die Pimelinsäure aus Salizylsäure durch Reduktion mittels Natrium und Amylalkohol, beziehungsweise aus Piperidin über Benzoylpiperidin, 1, 5-Dichlor(oder Dibrom)-*n*-pentan und Pimelinsäurenitril gewonnen wird. Die letztere, glatt verlaufende Methode kommt wegen ihrer Kostspieligkeit kaum in Betracht. Dem Verfahren von Einhorn haftet der Mangel an, daß es die Salizylsäure nur in Portionen von 5 g zu reduzieren gestattet und daher, wenn die Darstellung größerer Mengen Pimelinsäure in Frage kommt, mühsam und zeitraubend wird. Es ist uns gelungen, diesem Übelstand durch Ermittlung von Versuchsbedingungen abzuhelpen, die die Verarbeitung von 50 g Salizylsäure in einer einzigen Operation ermöglichen. Aus 50 g Salizylsäure gewinnen wir zirka 39 g reinen Pimelinsäurediäthylester. Da der für die Reaktion notwendige Amylalkohol leicht regeneriert und für eine weitere Darstellung verwendet werden kann, so ist durch unser Verfahren in der Tat eine in der Ausführung einfache und billige Methode zur Gewinnung von Heptamethylenglykol gegeben.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Pimelinsäurediäthylesters.

In 200 g Amylalkohol (Kp. 129 bis 132°) in einem 2 l Rundkolben trägt man möglichst rasch 120 g Natrium in möglichst großen Stücken ein, erhitzt im Ölbad

¹ Ann. de Chimie (9), 3, 238 (1915).

² Vgl. Chuit, Helv. Chim., Acta IX, 270, 272; Müller und Sauerwald, Monatshefte f. Chemie, 48, 523 (1927).

³ Liebig's Ann., 286, 260 (1895).

⁴ Ber., 37, 3588 (1904).

zum Sieden am Rückflußkühler und läßt sogleich eine Lösung von 50 g Salizylsäure in 800 g Amylalkohol aus einem Tropftrichter in dünnem Strahl zufließen. Um den Zufluß richtig einzustellen, bringt man den Hahn des Tropftrichters erst in eine solche Lage, daß die Lösung in einzelnen Tropfen abfließt, dann öffnet man den Hahn nur so weit, daß die einzelnen Tropfen eben einen zusammenhängenden Strahl bilden.¹ Mit dieser Geschwindigkeit, auf die man immer wieder einstellt, läßt man die Gesamtmenge der Salizylsäurelösung einfließen. Schon nach Zusatz einer geringen Menge der letzteren trübt sich die Lösung im Kolben und die Trübung nimmt stets zu. Man erhitzt so stark, daß die Lösung im Kolben stets schwach siedet (zirka 1 Tropfen pro Sekunde am Rückflußkühler). In dieser Stärke erhält man das Sieden während des ganzen Versuches, d. h. bis zur vollständigen Auflösung des Natriums. Nach zirka 1 Stunde 10 Minuten vom Beginn des Einfließens ist alle Salizylsäurelösung zugesetzt. Während des weiteren Kochens hellt sich die Trübung nur wenig auf. Nach zirka 2 Stunden 45 Minuten, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, läßt man 100 g Amylalkohol, mit welchem man die Salizylsäurelösung nachgespült hat, auf einmal zufließen, 45 Minuten später läßt man wieder 100 g Amylalkohol auf einmal zufließen. Nach etwa 5 Stunden, vom Beginn des Einfließens an gerechnet, ist alles Natrium gelöst. — Die Temperatur der Lösung ist zu Beginn des Einfließens zirka 150°, steigt dann allmählich und ist im höchsten Falle 165°, wie wir uns durch Messung überzeugt haben; doch ist die Temperaturmessung ganz unnötig, sofern man nur die oben gegebenen Bedingungen genau einhält. — Die noch warme amyalkoholische Lösung schüttelt man mit etwa zwei Drittel der gleichen Volummenge warmen Wassers, trennt im Scheidetrichter, und wiederholt diese Operation noch einmal (wendet man kaltes Wasser an, so trennen sich die Schichten sehr schwer).² Die wässerigen Auszüge dampft man auf dem Wasserbad ein, bis ein zäher Krystallbrei entsteht, der nur noch schwach nach Amylalkohol riecht. Man löst in Wasser, versetzt mit 458 cm³ (= theoretische Menge + 5%) konz. Salzsäure (*d* 1.19), äthert aus und destilliert den Äther möglichst vollständig ab. Den Rückstand kühlt man in Wasser ein, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und preßt auf Ton. Das Filtrat läßt man (nach Zusatz einiger Tonsplitter) im Vakuum über Schwefelsäure mindestens über Nacht stehen, saugt wieder ab und preßt auf Ton. Man vereinigt beide Mengen, zusammen 35.5 g — eine schneeweiße Krystallmasse, die aus Pimelinsäure und aus unveränderter Salizylsäure besteht — und erhitzt mit der sechsfachen Menge ihres Gewichtes absoluten Äthylalkohols, dem man 10% seines Gewichtes konz. Schwefelsäure zugesetzt hat, 4 Stunden zum Sieden. Nach Abdestillieren von zirka zwei Drittel des Alkohols setzt man Wasser und Äther zu, schüttelt mit etwas mehr als der berechneten Menge Sodalösung, läßt die wässrige Lösung ab und schüttelt zweimal mit je 100 cm³ 2 norm. Natronlauge, jedesmal einige Minuten lang, gut durch. Auf diese Weise wird der Salizylsäureäthylester entfernt. Man wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, destilliert den Äther ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Der Pimelinsäurediäthylester geht bei 17 mm bei 145 bis 147° fast vollständig über. Ausbeute 39 g.

Reduktion des Pimelinsäurediäthylesters.

Diese wird sowohl in bezug auf die Mengenverhältnisse als auch in allen Einzelheiten der Ausführung genau so vorgenommen, wie das beim Adipinsäuredimethylester beschrieben wurde.³ Wir wollen nur hervorheben, daß das Natrium bei Anwendung des Diäthylesters der Pimelinsäure (und auch der Adipinsäure) weniger leicht schmilzt, als dies beim Adipinsäuredimethylester der Fall ist,

¹ Der unterste Teil des schräg abgeschliffenen Tropftrichterrohres wird dabei vom Dampf des siedenden Amylalkohols umspült.

² Um den Amylalkohol für den zweiten Versuch zu regenerieren, schüttelt man ihn wiederholt mit geglühter Pottasche, filtriert und destilliert.

³ Monatshefte für Chemie, 48, 523 (1927).

und daß beim plötzlichen Schmelzen die Reaktion leicht stürmisch wird. Man mäßigt in diesem Falle die Reaktion durch Übergießen des Kolbens mit bereit gehaltenem kaltem Wasser. Für die Destillation mit überhitztem Wasserdampf verwenden wir wie beim Hexandiol einen mit Messing gelöteten Kupferkolben. Hinsichtlich des Zeitpunktes, bei welchem diese Destillation zu unterbrechen ist, gibt es kein scharfes Kriterium. Man destilliert so lange, bis das Destillat nicht mehr milchig trübe übergeht, Öltröpfchen darauf schwimmen und die einfallenden Tropfen mit destilliertem Wasser keine deutliche Schlierenbildung mehr zeigen. Das Destillat, zirka 900 cm^3 bei Anwendung von 70 g Pimelinsäurediäthylester, wird im Vakuum destilliert. Es geht eine wässrige Lösung über, als Rückstand bleibt fast reines Heptamethylenglykol. Letzteres destilliert man im Vakuum, wobei es bei 10 mm bei 148 bis 149° (unkorr.) fast vollständig übergeht. Ausbeute zirka 60% der Theorie bezogen auf Pimelinsäurediäthylester.

Das Glykol gibt mit Phenylisocyanat das bereits bekannte¹ Phenylurethan. Aus Alkohol farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 137° (korr.) Dionneau (l. c.) gibt für denselben 134° an.

0.1433 g Substanz gaben 0.3594 g CO_2 und 0.0894 g H_2O .

Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$: C 68.07% und H 7.08% .

Gef.: C 68.40% , H 6.98% .

1, 7-Dibrom-*n*-heptan.

In 20.2 g 1,7-Dioxy-*n*-heptan wurde bei 130 bis 140° Bromwasserstoff (aus $58\text{ g} = 60\text{ cm}^3$ Tetralin und $71.5\text{ g} = 23\text{ cm}^3$ Brom) innerhalb zirka $3\frac{1}{2}$ Stunden eingeleitet. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Sodalösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Vakuum destilliert. Fast alles geht konstant bei 132° bei 11 mm über. Ausbeute $29.1\text{ g} = 73.7\%$ der Theorie.

0.2101 g Substanz gaben 0.3075 g AgBr.

Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Br}_2$: Br 61.97% .

Gef.: Br 62.28% .

Aus dem Bromid wurde durch Kochen mit überschüssigem Phenolnatrium in alkoholischer Lösung das bereits bekannte² 1,7-Diphenoxy-*n*-heptan vom Schmelzpunkt 54.5° (korr.) dargestellt.

Daher kann über die Identität der hier erhaltenen Produkte kein Zweifel bestehen.

¹ Dionneau, Ann. Chimie (9), 3, 248 (1915).

² Solonina, Journ. russ. phys.-chem. Ges., 30, 606; C. 1899, I, 26.

Über das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator bei höherer Temperatur

Von

Adolf Müller und Anton Sauerwald

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Dezember 1927)

Nach Versuchen von Jolibois¹ zerfällt Äthylmagnesiumjodid, welches nach diesem Forscher als $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{MgJ}_2 + 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ aufzufassen ist, beim Erhitzen im Vakuum auf 175° in Äthylen, Magnesiumwasserstoff MgH_2 und Magnesiumjodid. Auch Magnesiumdiäthyl $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nach Löhr² dargestellt, zerfällt in Äthylen und Magnesiumwasserstoff in gleicher Weise, wie dort nachgewiesen wird.

Da nach der Stellung des Aluminiums im periodischen System der Elemente die Existenz einer Verbindung von Aluminium mit Wasserstoff wahrscheinlich ist,³ konnte es als möglich gelten, vom Aluminiumtriäthyl ausgehend zu einer solchen Verbindung zu gelangen. Zunächst schien es von Interesse, das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator bei höherer Temperatur zu prüfen. Denn nach Versuchen von Roux und Louise⁴ beginnt Aluminiumtriäthyl von zirka 250° an sich zu zersetzen und gibt bei 380° durch eine Röhre geleitet eine Abscheidung von metallischem Aluminium. Es schien nun möglich, daß durch die Anwesenheit des Nickelkatalysators die Zersetzungstemperatur des Aluminiumtriäthyls herabgesetzt wird und das dabei in feist verteilter Zustand frei werdende Aluminium sich mit dem aktivierten Wasserstoff verbindet.

Die unten beschriebenen Versuche zeigen, daß Aluminiumtriäthyl beim Leiten über Nickelasbest in einer Wasserstoffatmosphäre

¹ Compt. rend. Acad. Sciences, 155, 353; C. 1912, II, 1342.

² Liebig's Ann. 261, 79 (1890).

³ Es besteht einige Wahrscheinlichkeit dafür, wie aus einer Betrachtung über die Siedepunkte der Wasserstoff-, Chlor-, Brom-, Jod- und Alkylverbindungen der Elemente B, Al, Si, P, S, Cl hervorgeht [vgl. dazu Paneth und Rabinowitsch, Ber. 58, 1149, Fig. 5, 1160, Fig. 8 (1925); Hantzsch, Ibid. 639, Grosse, Ibid. 1343, Ber. 59, 2647 (1926)], daß Aluminiumwasserstoff (AlH_3 oder Al_2H_6) eine an der Luft selbstentzündliche, bei zirka 50° siedende Flüssigkeit vorstellt. Doch soll diese Betrachtung mit Rücksicht auf die Unsicherheit solcher Schlüsse hier nicht näher ausgeführt werden.

⁴ Compt. rend. Acad. Sciences, 106, 74, 604 (1888).

bei Temperaturen bis etwa 200° und Atmosphärendruck nicht verändert wird.

Experimenteller Teil.

Für Versuche in dieser Richtung war es in erster Linie notwendig, über ganz reinen Wasserstoff in größeren Mengen zu verfügen.¹ Dies erreichten wir durch Leiten von aus 30%iger Natronlauge mit Nickelelektroden abgeschiedenem Wasserstoff über glühendes Kupfer, durch 50%ige Kalilauge, über Chlorkalzium, festes Kali und endlich über metallisches Natrium.

Aluminiumtriäthyl wurde nach den Angaben von Buckton und Odling² durch Erhitzen von Quecksilberdiäthyl mit Aluminiumspänen dargestellt. Das Quecksilberdiäthyl seinerseits wurde im wesentlichen nach Frankland und Duppa³ gewonnen. Da dieses für die Darstellung größerer Mengen Quecksilberdiäthyl mühsame und wegen der Giftigkeit des letzteren nicht ungefährliche Verfahren bis in die neueste Zeit keine Verbesserung erfahren hat, wurde eine Modifikation desselben ausgearbeitet, die die Darstellung größerer Mengen Quecksilberdiäthyl leichter ermöglicht. Man verwendet auf ein Mol Bromäthyl $1\frac{1}{2}$ bis 2 Atome Natrium und so viel Quecksilber, als zur Bereitung eines 0.5%igen Amalgams notwendig ist. Man kann aber auch für die so berechnete Menge Quecksilber mehr Natrium nehmen, im höchsten Falle so viel, daß ein eben noch flüssiges Amalgam (zirka 2%ig) entsteht. Dieses wirkt fast ebenso gut wie das 0.5%ige. Man bereitet erst das Amalgam, kühlt es ab, füllt es in eine starkwandige 5 l-Flasche (bei zirka 5 kg Quecksilber), übergießt mit einem Gemisch von einem Gewichtsteil Äthylacetat und zehn Gewichtsteilen Bromäthyl, verbindet die Flasche mit einem langen Steigrohr und schüttelt auf der Schüttelmaschine stark mindestens acht Stunden lang. (Die anfangs dabei auftretende Reaktionswärme ist unbedeutend.) Danach ist in der Flasche neben Natriumamalgam ein braunes Pulver, das leicht verstäubt, enthalten. Man durchfeuchtet den Flascheninhalt mit wenig Wasser, gießt in einen Scheidetrichter, spült mit Wasser nach, läßt das Quecksilber ab, trocknet mit Filtrierpapier und amalgamiert von neuem für den zweiten Versuch. (Findet man nach einigen Versuchen nach dem Aufnehmen mit Wasser neben flüssigem festes Amalgam, so macht man einen oder zwei Versuche ohne zu amalgamieren.) Die vom Wasser getrennten schweren Öle aus mehreren Operationen samt dem darin enthaltenen grauen Niederschlag vereinigt man, trennt den grauen Niederschlag vom Öl im Scheidetrichter und unterwirft ersteren einer Wasserdampfdestillation, vereinigt das ölige Destillat mit dem Öl, wäscht mit Natronlauge, trocknet mit Chlorkalzium und rektifiziert. Das Quecksilberdiäthyl siedet bei 157 bis 159° (unkorr.) mit wenig Vorlauf und Rückstand. Aus 413 g Bromäthyl wurden 215 g reines Quecksilberdiäthyl = 43.8% der Theorie erhalten. Die Beobachtung von Frankland und Duppa,⁴ daß 0.2%iges Amalgam am besten wirken soll, wurde bei diesen Versuchen nicht bestätigt, vielmehr scheint es, daß die Anwendung der durch diese Verdünnung nötigen großen Menge Quecksilber eher hinderlich ist.

Zur Darstellung des Aluminiumtriäthyls wurden 5.12 g Aluminiumspäne (Kahlbaum) mit 49.0 g Quecksilberdiäthyl 48 Stunden auf 100 bis 110° im Bombenrohr erhitzt. Das gebildete Aluminiumtriäthyl wurde aus einem Fraktionierkolben mit seitlichem Ansatz, durch welchen es aus dem Bombenrohr eingesaugt werden konnte, über Aluminium im Wasserstoffstrom

¹ Über einen Versuch zur Anwendung einer Spülelektrode vgl. Müller und Sauerwald, Phys. Zeitschr., 27, 778 (1926).

² Liebig's Ann., Spl. 4, 110 (1866).

³ Liebig's Ann., 130, 109 (1864).

⁴ Liebig's Ann., 130, 117 (1864).

destilliert. Da es wegen eventuell möglicher Vergiftung des Nickelkatalysators erwünscht war, möglichst quecksilberfreies Aluminiumtriäthyl zu verwenden, wurde das letztere noch ein zweites Mal mit 2 g Aluminiumspänen in gleicher Weise erhitzt. In der Tat zeigten sich nach dem zweiten Erhitzen manches Mal winzige Tröpfchen von ausgeschiedenem Quecksilber. Nun wurde noch einmal in derselben Apparatur über frischem Aluminium destilliert. Das so gewonnene Aluminiumtriäthyl ging von zirka 184 bis 189° (unkorr.) über.

Die Prüfung des erhaltenen Aluminiumtriäthyls auf Quecksilber geschah im wesentlichen nach Ter Meulen.¹ Das Aluminiumtriäthyl wurde in ein auf Rotglut erhitztes, ein wenig schräg liegendes Verbrennungsrohr in einer Wasserstoffatmosphäre getropft. Dabei zersetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Aluminium, während etwa vorhandenes Quecksilber im vorderen, U-förmig gebogenen Teile des Rohres, welcher mit Goldfolie beschickt und gekühlt war, sich hätte abscheiden müssen. Darin konnte kein Quecksilber nachgewiesen werden.

Als Nickelkatalysator wurde ein nach Zelinsky² dargestellter Nickelasbest (Nickelschwarz I) verwendet.

Die Versuche über das Verhalten des Aluminiumtriäthyls am Nickelkatalysator wurden nach sorgsamster Verdrängung der Luft durch Wasserstoff ausgeführt. Hiezu sei bemerkt, daß die Gummistopfen und Schlauchverbindungen mittels Gummilösung so dicht schließend gemacht werden konnten, daß nirgends Nebelbildung infolge Zersetzung des Aluminiumtriäthyls durch Luftsauerstoff beobachtet wurde. Es wurden Versuche mit auf 100 bis 110° und auf zirka 200° erhitztem Nickelasbest vorgenommen. In beiden Fällen zeigte das übergehende Öl dieselben Eigenschaften in bezug auf Aussehen und Viskosität wie früher. Auch am Nickelkatalysator zeigte sich gar keine Veränderung. Das bei 100 bis 110° übergegangene Öl siedet auch bei derselben Temperatur wie das ursprünglich verwendete Aluminiumtriäthyl.

Aus diesem Ergebnis darf geschlossen werden, daß sich Aluminiumtriäthyl beim Leiten über Nickelasbest mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck im Temperaturgebiet bis zirka 200° nicht oder kaum verändert.

Versuche bei höheren Temperaturen wurden als wenig aussichtsreich³ nicht ausgeführt.

¹ C. 1926, I, 3497.

² Ber. 58, 1300 (1925).

³ Die Wasserstoffverbindungen der Elemente der zweiten Horizontalreihe des periodischen Systems sind bei hohen Temperaturen leichter zersetzlich als die der ersten. Daher ist zu erwarten, daß Aluminiumwasserstoff gegen Hitze noch unbeständiger sein wird als die Borwasserstoffe.

⁴ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. 58, 328, 2386 (1925).

⁵ Ber. 58, 380 (1925); 60, 577 (1927).

Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt.

Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt.

Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt.

Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt.

Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt. Die Trübung des erhaltenen Aluminiumhydroxyds auf Quecksilber war wesentlich nach dem Verhalten des Aluminiumhydroxyds zu unterscheiden. Das Aluminiumhydroxyd wurde in einem Wasserstoffstrom in einer Wasserstoffatmosphäre bei 100°C getrocknet. Dabei versetzte es sich vollständig unter Abscheidung von Wasserstoff. Während eines Versuchs wurde ein Nickelkatalysator mit Goldkollide befüllt und gekühlt.

Ged
Un
Un
(Aus
der
unte
Die
heiB
setz
bind
meth
Wir
men
gebe
in T
weif
daß
nach
atom
ausg
weiß
Hexa
ände
perat
Chlo
tions
Leite
Pery
Lösu
löslic
beha
Gege

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

XVI. Mitteilung

Von

Alois Zinke, K. Funke und H. Ipavic

(Aus dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium des Chemischen Institutes der Universität Graz und dem organisch-chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule Graz)

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. November 1927)

Heiße konzentrierte Schwefelsäure oxydiert Dihalogenperylene unter Abspaltung der beiden Halogenatome zu Perylenchinonen.¹ Die Absicht, auch höher chlorierte Perylene auf ihr Verhalten gegen heiße konzentrierte Schwefelsäure zu prüfen, hatte zur Voraussetzung, ein bequemes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindungen zu finden. Die von uns bisher angewendeten Chlorierungsmethoden² liefern nur niedere Substitutionsstufen des Perylens. Wir studierten deshalb zunächst die direkte Einwirkung von elementarem Chlor auf Perylen. Diese Versuche haben folgendes ergeben: Bei Einwirkung von Chlorgas auf Perylen in einer Lösung in Tetrakohlenstoff entsteht bei tieferen Temperaturen eine fast weiße Substanz. Aus den Analysen dieser Verbindung geht hervor, daß ihre Zusammensetzung der Formel $C_{20}H_{11}Cl_9$ entspricht, demnach wurden ein Wasserstoffatom durch Chlor substituiert, 8 Chloratome addiert. Als wir statt vom Perylen vom 3,9-Dichlorperylen ausgingen, erhielten wir bei tieferen Temperaturen ebenfalls ein weißes Additionsprodukt. Auch Dibromperylen reagiert ähnlich, Hexachlorperylen bleibt jedoch unter diesen Bedingungen unverändert.

Ganz anders ist das Ergebnis, wenn man bei höherer Temperatur in nitrobenzolischer Lösung chloriert. Unter reichlicher Chlorwasserstoffentwicklung entstehen zunächst niedere Substitutionsprodukte des Perylens, nach einiger Zeit Hexachlorperylen. Leitet man weiter Chlor ein, so findet offenbar eine Sprengung des Perylenringes statt, denn bei Aufarbeitung der nitrobenzolischen Lösung durch Destillation mit Wasserdampf konnten nur laugenlösliche Produkte isoliert werden, deren Untersuchung wir uns vorbehalten.

Höher chlorhaltige Perylene entstehen aber, wenn man bei Gegenwart von Katalysatoren wie Aluminiumchlorid oder Antimon-

¹ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. 58, 328, 2386 (1925).

² Ber. 58, 330 (1925); 60, 577 (1927).

pentachlorid arbeitet. Merkwürdigerweise ist nämlich bei Anwesenheit dieser Stoffe der Perylenkern beständig. Wir konnten durch Chlorieren in nitrobenzolischer Lösung unter Zusatz von Aluminiumchlorid oder Antimonpentachlorid eine Reihe hochchlorierter Perylene isolieren, deren Beschreibung in einer späteren Mitteilung erfolgen wird. Im Versuchsteil bringen wir ein Beispiel dieser Reaktion, das zum Ausgangspunkt der nachfolgenden Untersuchungen gewählt wurde. Den Analysen nach entspricht das hierbei erhaltene schön krystallisierte Produkt einem Dekachlortetrahydroperylen $C_{20}H_8Cl_{10}$. Zur Beurteilung der Analysenresultate ist allerdings zu bemerken, daß bei der Mikro-C, H-Bestimmung der hochchlorierten Perylene nur schwer gut übereinstimmende Werte zu erhalten waren. Die Halogenbestimmung nach dem Mikro-Carius-Verfahren lieferte zwar bessere Resultate, trotzdem möchten wir aber die aufgestellte Formel nicht als einwandfrei erwiesen ansehen.

Das Dekachlortetrahydroperylen ist in kalter konzentrierter Schwefelsäure unlöslich, ja selbst heiße konzentrierte Säure löst nur geringe Mengen. Glatt löslich hingegen mit rein smaragdgrüner Farbe ist die Verbindung in rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt. Erwärmt man die kalt bereitete Lösung längere Zeit auf 150 bis 160°, so geht die Farbe über grünblau in tief ultramarinblau über. Gleichzeitig entweicht Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Durch Eingießen der erkalteten Lösung in Eiswasser wird eine dunkelviolette, grünmetallisch schimmernde Substanz abgeschieden. Dieses Produkt ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich, leicht löslich hingegen in siedendem Nitrobenzol. Durch Umkrystallisieren aus letzterem erhält man es in prachtvollen, pleochroitischen Blättchen mit grüner, metallisch glänzender Oberfläche.

Von der häufig umkrystallisierten Substanz wurden 30 Analysen von verschiedenen Analytikern ausgeführt. Trotz sehr sorgfältigen Arbeitens konnten übereinstimmende Werte bei der C, H-Bestimmung nicht erhalten werden. Für C wurden Werte von 39.87 bis 43.86%, für H von 0.12 bis 2.57% gefunden. Nur die Chlorbestimmung ergab gut übereinstimmende Resultate. Da, wie das Ergebnis einer Zinkstaubdestillation zeigte, der Perylenkern in der Verbindung erhalten geblieben war, muß man aus dem Chlorgehalt auf eine Zusammensetzung $C_{20}H_8Cl_8O_4$ schließen. Das Vorhandensein von Carbonylsauerstoff geht aus der leichten Verküppbarkeit der Substanz hervor. Beim Erwärmen mit verdünnter Lauge und Kùpensalz bildet sich eine intensiv blutrote Lösung. Baumwolle zieht purpurrot auf, beim Vergrünen erhält man dumpfe, violettstichig braune Töne.

Um die Zahl der Carbonylgruppen festzustellen, wurde aus der Kùpe durch Behandlung mit Benzoylchlorid, beziehungsweise *p*-Brombenzoylchlorid die Benzoyl-, beziehungsweise *p*-Brombenzoylverbindung des Hydrochinons dargestellt. Die neuen Verbindungen sind gelb gefärbte, sehr schön krystallisierende Sub-

stanzen, die beide nach mehrmaligem Umkrystallisieren einen scharfen konstanten Schmelzpunkt aufweisen (322.5°C , beziehungsweise 375°C unkorrigiert). Die Analysen dieser Verbindungen führen eindeutig zu den Formeln $\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{O}_8$ (M. G. 870.03), beziehungsweise $\text{C}_{48}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{Br}_4\text{O}_8$ (M. G. 1185.68), wobei zu bemerken ist, daß die Benzoylverbindung aus Benzol mit einem Molekül Krystallbenzol krystallisiert. Es scheint demnach festgestellt, daß vier Acylgruppen eingetreten sind, die Formeln sind aufzulösen in $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4 \cdot 4(\text{COC}_6\text{H}_5)$, beziehungsweise $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4 \cdot 4(\text{COC}_6\text{H}_4\text{Br})$. Das diesen Acylverbindungen zugrundeliegende Chinon muß daher einem Tetrachlorperylendichinon $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$ entsprechen.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die Benzoylverbindung mit konzentrierter Schwefelsäure verseift. Auch hier entsteht durch Fällung mit Wasser nicht ein Hydrochinon, sondern direkt ein Chinon, offenbar infolge der gleichzeitig oxydierenden Wirkung der Schwefelsäure (kenntlich am Auftreten von Schwefeldioxyd). Das aus Nitrobenzol umkrystallisierte Verseifungsprodukt entspricht der Analyse nach der erwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{20}\text{H}_4\text{Cl}_4\text{O}_4$, womit obige Annahme erwiesen erscheint.

Durch diesen Befund sind nun bezüglich der Formel des ursprünglich aus dem Dekachlortetrahydroperylen dargestellten Chinons, dessen Zusammensetzung durch die Analysen nicht einwandfrei erwiesen erscheint, folgende Annahmen möglich:

1. Dieses Chinon entspricht dem aus der Benzoylverbindung gewonnenen. Diese Annahme ist schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil die Eigenschaften der beiden Substanzen verschieden sind. (Schwefelsäurelösungsfarbe des ursprünglichen Chinons tief ultramarinblau, die des aus der Benzoylverbindung gewonnenen Chinons rotviolett.)

2. Das Chinon entspricht seiner Zusammensetzung der aus den Chlorbestimmungen hervorgehenden wahrscheinlichsten Formel $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Cl}_8\text{O}_4$; dann müssen bei der Verküpfung und Benzoylierung durch die Einwirkung der Natronlauge vier Moleküle Chlorwasserstoff abgespalten worden sein. Diese letztere Annahme erscheint als die wahrscheinlichere, da ja das bekannte Tetrachlortetrahydroperylen-4,10-Chinon¹ beim Behandeln mit alkalischen Mitteln auch zwei Moleküle Chlorwasserstoff verliert.

Um eine Stütze für die wahrscheinlich erscheinende zweite Annahme zu erbringen, wurde das fragliche Chinon mit siedendem Anilin behandelt. Das Chinon geht mit rotvioletter Farbe in Lösung, die bei längerem Kochen in tief dunkelblau umschlägt. Bei quantitativen Versuchen wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgeschüttelt und in der wässrigen Lösung das Chlor bestimmt. Aus den Bestimmungen geht eindeutig hervor, daß vier Chloratome abgespalten wurden, wodurch die Annahme genügend gestützt erscheint. Erwähnt sei noch, daß es später gelungen ist, durch Ver-

¹ M. 44, 366 (1923).

brennung einer Mischung des Chinons mit Pyramidon auf die Formel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ stimmende Werte zu erhalten.

Das mit Anilin gewonnene Umsetzungsprodukt, das aus Benzol krystallisiert erhalten werden konnte und konstant bei 305 bis 307° C (unkorr.) unter Zersetzung schmilzt, hat den Analysen nach eine Zusammensetzung $C_{38}H_{25}Cl_4N_3O_4$, entspricht demnach einem Trianilidotetrachlorperylendichinon. Die Formel ist aufzulösen in $C_{20}H_7Cl_4O_4 \cdot 3(NHC_6H_5)$.

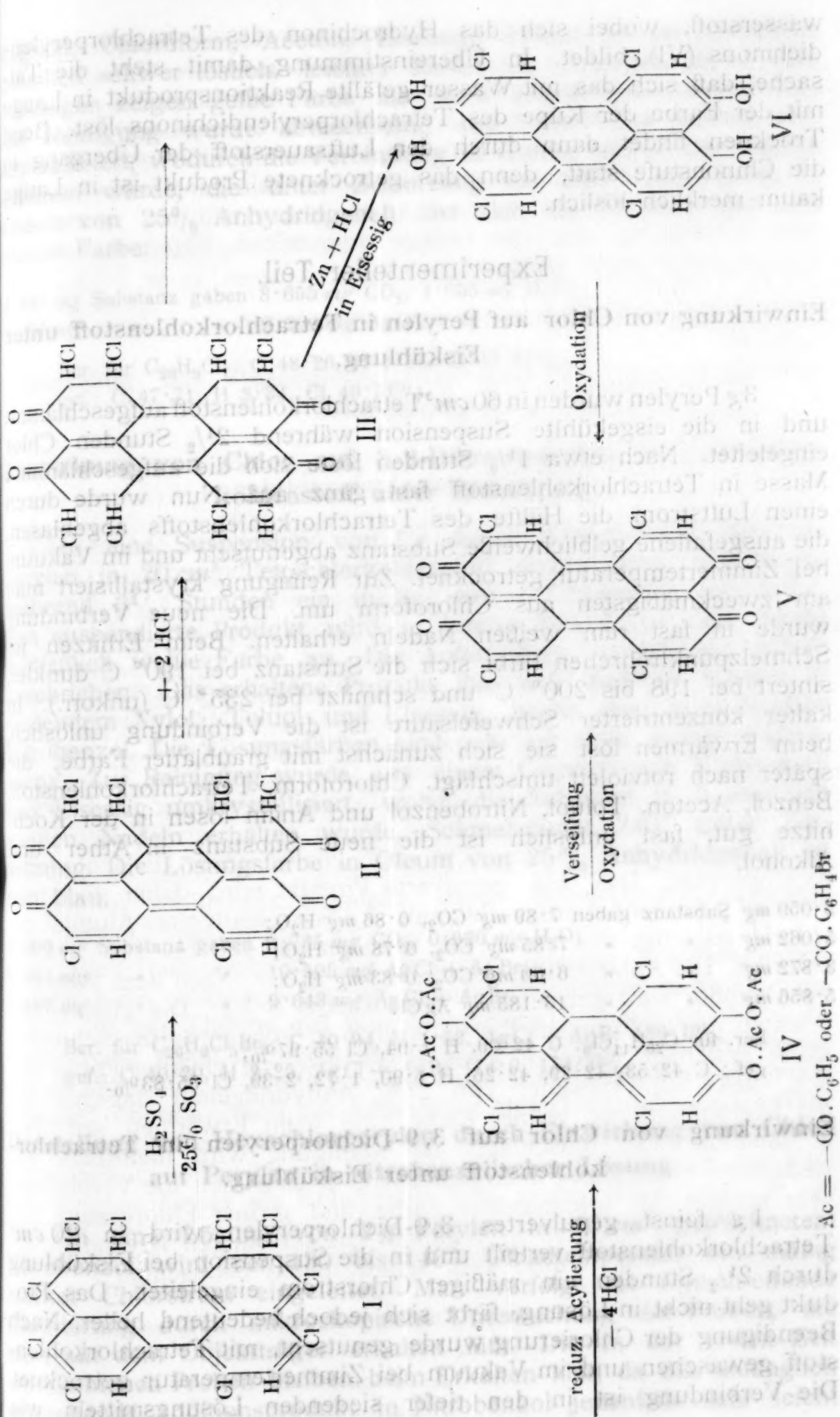
Um den Nachweis zu erbringen, daß auch bei der Verküpfung eine Abspaltung von Chlorwasserstoff eintritt, wurde aus der Küpe das Chinon durch Einblasen von Luft abgeschieden. Merkwürdigerweise resultierte bei diesem Versuch eine Verbindung $C_{20}H_5Cl_5O_4$; es wurden demnach nur drei Chlorwasserstoffmoleküle abgespalten. Worauf dieser Befund zurückzuführen ist, ob er nur ein Zufallsresultat vorstellt oder die Verbindung nicht einheitlich ist, konnte vorläufig nicht endgültig entschieden werden.

Auf Grund oben angeführter Versuche erscheint der Nachweis erbracht, daß dem aus Dekachlortetrahydroperylene (I) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure dargestellten Chinon die Formel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ zukommt. Es wäre nun die Frage zu erörtern, wie der Mehrgehalt an zwei Wasserstoffatomen gegenüber dem Ausgangsmaterial zu erklären ist. Da im Chinon, wie erwiesen, vier Carbonylgruppen enthalten sind, so ist im Hinblick auf die Untersuchungen von Zinke, Springer und Schmid¹ die Annahme gerechtfertigt, daß durch die Wirkung der Schwefelsäure vier Chloratome abgespalten werden und sich über die Hydrochinonstufe das neue Chinon bildet. Da sich bisher bei allen Umsetzungen die Peristellen des Perylens als die reaktionsfähigsten erwiesen haben, so dürfte auch hier die Oxydation an den Peristellen erfolgen, wobei sich ein Dichinon der Formel II bilden müßte.

Der bei der Reaktion auftretende Chlorwasserstoff wird dann jedenfalls zum Teil addiert unter Bildung des Chinons III, das der Summenformel $C_{20}H_8Cl_8O_4$ entspricht. (Die Addition von Chlorwasserstoff an das Tetrachlorperylendichinon ist uns allerdings bisher nicht gelungen.) Die bei der reduzierenden Acylierung entstehenden Produkte müssen der Formel IV, das aus den Acylverbindungen durch oxydative Verseifung mit Schwefelsäure erhältliche Tetrachlorperylendichinon der Formel V entsprechen. Die Stellung der Halogenatome in den Formeln ist willkürlich gewählt.

Schließlich sei noch erwähnt, daß Versuche das Oktachlor-oktahydroperylendichinon (III) durch Behandeln in siedendem Eisessig mit amalgamierten Zink zu dehalogenieren zum Tetrachlorperylendichinon (V) führten. Offenbar verläuft die Reaktion unter Reduktion der Carbonyle und gleichzeitiger Abspaltung von Chlor-

¹ Ber. 58, 2386 (1925).



wasserstoff, wobei sich das Hydrochinon des Tetrachlorperylene-dichinons (VI) bildet. In Übereinstimmung damit steht die Tatsache, daß sich das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt in Lauge mit der Farbe der Küpe des Tetrachlorperylene-dichinons löst. Beim Trocknen findet dann durch den Luftsauerstoff der Übergang in die Chinonstufe statt, denn das getrocknete Produkt ist in Lauge kaum merklich löslich.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Chlor auf Perylen in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

3 g Perylen wurden in 60 cm³ Tetrachlorkohlenstoff aufgeschlämmt und in die eisgekühlte Suspension während 2½ Stunden Chlor eingeleitet. Nach etwa 1½ Stunden löste sich die aufgeschlämmte Masse in Tetrachlorkohlenstoff fast ganz auf. Nun wurde durch einen Luftstrom die Hälfte des Tetrachlorkohlenstoffs abgeblasen, die ausgefallene gelblichweiße Substanz abgenutscht und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Zur Reinigung krystallisiert man am zweckmäßigsten aus Chloroform um. Die neue Verbindung wurde in fast rein weißen Nadeln erhalten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktröhrchen färbt sich die Substanz bei 190° C dunkler, sintert bei 198 bis 200° C und schmilzt bei 235° C (unkorr.). In kalter konzentrierter Schwefelsäure ist die Verbindung unlöslich, beim Erwärmen löst sie sich zunächst mit graublauer Farbe, die später nach rotviolett umschlägt. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Toluol, Nitrobenzol und Anilin lösen in der Kochhitze gut, fast unlöslich ist die neue Substanz in Äther und Alkohol.

5·059 mg Substanz gaben 7·89 mg CO₂, 0·86 mg H₂O;

5·062 mg " " 7·85 mg CO₂, 0·78 mg H₂O;

3·872 mg " " 6·00 mg CO₂, 0·83 mg H₂O;

5·856 mg " " 13·185 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₁₁Cl₉: C 42·09, H 1·94, Cl 55·97%;

gef.: C 42·53, 42·29, 42·26, H 1·90, 1·72, 2·39, Cl 55·83%.

Einwirkung von Chlor auf 3,9-Dichlorperylen in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

1 g feinst gepulvertes 3,9-Dichlorperylen wird in 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff verteilt und in die Suspension bei Eiskühlung durch 2½ Stunden ein mäßiger Chlorstrom eingeleitet. Das Produkt geht nicht in Lösung, färbt sich jedoch bedeutend heller. Nach Beendigung der Chlorierung wurde genutscht, mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Verbindung ist in den tiefer siedenden Lösungsmitteln wie

Ligroin, Chloroform, Aceton, Eisessig, Toluol in der Siedehitze ziemlich schwer löslich, leichter löslich in siedendem Xylol. Die Lösungen zeigen gelbe Farbe mit stark grüner Fluoreszenz. Für die Reinigung wurde abwechselnd aus Toluol und Aceton umkrystallisiert, wodurch die Verbindung in feinen, rein weißen Nadeln erhalten wurde, die unter Zersetzung bei 260° schmolzen. In Oleum von 25% Anhydridgehalt löst sich die Substanz mit rein blauer Farbe.

4.947 mg Substanz gaben 8.655 mg CO_2 , 1.035 mg H_2O ;

4.597 mg " " 9.200 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_7$: C 48.26, H 1.83, Cl 49.91%;

gef.: C 47.71, H 2.34, Cl 49.51%.

Einwirkung von Chlor auf 3,9-Dibromperylene in Tetrachlorkohlenstoff unter Eiskühlung.

In eine Suspension von 1 g feinst pulverisiertem Dibromperylene in 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff wurde unter Eiskühlung während $3\frac{1}{2}$ Stunden ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Das suspendierte Produkt wird in kurzer Zeit heller und nimmt schließlich weiße Farbe an. Die Aufarbeitung erfolgt wie früher beschrieben. Das erhaltene Produkt löst sich ziemlich schwer in siedendem Xylol, Toluol und Eisessig, leicht aber in siedendem Nitrobenzol. Die Lösungsfarben sind gelb mit stark grüner Fluoreszenz. Zur Reinigung wurde aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisiert, wobei die Substanz in haarartigen weißen Nadeln erhalten wurde. Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung. Die Lösungsfarbe in Oleum von 25% Anhydridgehalt ist rein blau.

4.569 mg Substanz gaben 6.735 mg CO_2 , 0.920 mg H_2O ;

6.033 mg " " 10.505 mg AgCl + AgBr;

5.197 mg " " 9.043 mg AgCl + AgBr.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{Br}_2$: C 40.94, H 1.52, AgCl + AgBr 180.10%;

gef.: C 40.20, H 2.25, AgCl + AgBr 174.0, 174.2%.

Darstellung von Hexachlorperylene durch Einwirkung von Chlor auf Perylen in nitrobenzolischer Lösung.

In eine Lösung von 2 g Perylen in 60 cm^3 getrocknetem Nitrobenzol wird bei 130 bis 140° Ölbadtemperatur ein mäßig starker Chlorstrom eingeleitet. Man verfolgt die fortschreitende Chlorierung durch mikroskopische Untersuchung der Proben, die man auf dem Objektträger erkalten läßt. Die in der ersten Zeit entnommenen Proben bleiben beim Erkalten klar, da das anfänglich entstehende Additionsprodukt in Nitrobenzol jedenfalls sehr leicht

löslich ist, später scheiden sich zunächst derbere Nadeln von Dichlorperylen aus, die sich dann langsam fortschreitend in höhere Chlorprodukte verwandeln. Sobald das mikroskopische Bild das Vorhandensein nur von feinen, haarartigen, braungelben Nadeln ergibt, wird der Prozeß unterbrochen und die Flüssigkeit erkalten gelassen. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mehrmals abwechselnd aus Nitrobenzol und Anilin umkrystallisiert, wobei man eine Verbindung von den früher mitgeteilten Eigenschaften des Hexachlorperylens¹ erhält.

4.796 mg Substanz gaben 9.275 mg CO₂, 0.850 mg H₂O;

4.022 mg " " 7.495 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₆Cl₆: C 52.31, H 1.32, Cl 46.37%;

gef.: C 52.74, H 1.98, Cl 46.10%.

Dekachlortetrahydroperylen.

5 g Perylen werden in 100 cm³ Nitrobenzol aufgeschlämmt und 7.5 g fein gepulvertes wasserfreies Aluminiumchlorid (Merck) zugefügt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei sofort dunkelviolettbraun. Dann wird ein gut gewaschener, durch Schwefelsäure getrockneter, kräftiger Chlorstrom in die im Ölbad auf 130 bis 140° C erhitzte Flüssigkeit durch vier Stunden eingeleitet. Nach dem Erkalten saugt man die ausgeschiedenen, großen, dunkelolivbraun gefärbten Krystalle ab und wäscht mit salzsäurehaltigem, heißen Wasser gut nach, um Aluminiumsalze zu lösen. Die so erhaltene Verbindung löst sich in kalter Schwefelsäure teilweise, vollständig in der Hitze mit violetter Farbe. In Nitrobenzol ist sie auch ziemlich leicht löslich. Der Chlorgehalt entspricht noch nicht einem Dekachlortetrahydroperylen. Das fein gepulverte Produkt wird daher wieder in 100 cm³ Nitrobenzol aufgeschlämmt, 5 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt und durch vier Stunden bei 130 bis 140° weiterchloriert. Die Aufarbeitung geschieht wie früher. Nach dem Waschen mit Alkohol wird getrocknet. Rohausbeute 8.5 g. Die glänzenden, braunen, lanzettförmigen Krystalle sind in konzentrierter Schwefelsäure erst nach längerem Kochen teilweise mit violetter Farbe löslich, kalte Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt dagegen löst die Verbindung mit grüner Farbe, die beim Erwärmen auf 150° in ultramarinblau umschlägt. Zur Reinigung wird mehrmals aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert, in dem sich die Verbindung sehr schwer mit orangegelber Farbe und grüner Fluoreszenz löst und sich beim Erkalten in braunen lanzettförmigen Krystallen abscheidet. Bis 400° wurde kein Schmelzpunkt beobachtet.

4.723 mg Substanz gaben 6.88 mg CO₂, 0.46 mg H₂O;

10.240 mg " " 14.86 mg CO₂, 0.54 mg H₂O;

¹ B. 58, 330 (1926).

3.220 mg Substanz	gaben	7.77 mg AgCl;
6.911 mg	>	16.605 mg AgCl;
5.073 mg	>	12.095 mg AgCl;
5.005 mg	>	12.118 mg AgCl;
4.140 mg	>	9.979 mg AgCl;
5.320 mg	>	12.62 mg AgCl.

Ber. für $C_{20}H_6Cl_{10}$: C 39.95, H 1.01, Cl 59.04%;

gef.: C 39.73, 39.58, H 1.09, 0.59, Cl 59.52, 59.44, 58.98, 59.89, 59.63, 58.68%.

Behandlung des Dekachlortetrahydroperylens mit rauchender Schwefelsäure.

5 g Dekachlortetrahydroperylen werden mit 150 g Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt während sieben Stunden im Ölbad auf 150 bis 160° C erhitzt. Die zunächst rein grüne Lösungsfarbe geht bald über blau in tief dunkelblau über. Während der Reaktion entweicht Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein dunkelvioletter Körper abscheidet, der grünlichmetallischen Oberflächen glanz zeigt. Die abgeschiedene Verbindung wird genutscht, mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 4 g. Die Küpe des Rohchinons ist von blutroter Farbe. In den nieder siedenden Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich, in den höher siedenden wie Nitrobenzol und Anilin in der Wärme vollständig löslich. Das Rohchinon wurde oftmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert, was allerdings mit großen Verlusten verbunden ist. Man erhält schon nach dem ersten Umkrystallisieren prächtige große, dunkelgrün schillernde Krystalle, deren Schmelzpunkt jedenfalls über 400° C liegt.

Auch hier ergeben sich bei der Analyse Schwierigkeiten. Während die mikroanalytischen Chlorbestimmungen nach Carius-Pregl mit der Theorie gut übereinstimmen, konnten bei der C, H-Bestimmung zunächst keine befriedigenden Werte erhalten werden. Die gefundenen C, H-Werte stimmen weder mit der Theorie noch untereinander überein. Nach der Auffassung Hofrat Pregl's fehlt infolge des geringen Wasserstoffgehaltes der Substanz die zur vollständigen Verbrennung nötige Menge Wasser, die für den Verlauf des Verbrennungsprozesses als Katalysator von großer Bedeutung ist. In der Tat gelangten wir zu befriedigenden Analysenresultaten, als wir die Substanz gemischt mit Pyramidon verbrannten.

4.403 mg Substanz	gaben	8.50 mg AgCl;
4.512 mg	>	8.67 mg AgCl;
5.782 mg	>	11.135 mg AgCl;
6.21 mg	>	12.065 mg AgCl;

2·401 mg Substanz + 3·02 mg Pyramidon gaben 10·9 mg CO₂, 2·27 mg H₂O;
 2·730 mg „ + 3·339 mg „ „ 12·40 mg CO₂, 2·32 mg H₂O.

Ber. für C₂₀H₈Cl₈O₄: C 40·29, H 1·35, Cl 47·62%;

gef.: C 43·86, 41·19, 41·83, 39·87, H 1·14, 2·57, 0·12, 0·45, Cl 47·78,
 47·54, 47·64, 48·06%.

Diese vier C, H-Werte wurden aus der großen Zahl der Verbrennungsergebnisse herausgegriffen, um die Unstimmigkeiten an wenigen Beispielen zu illustrieren. Es folgen nun die Werte der Gemischtverbrennung.

Ber. für Substanz + Pyramidon: 1. C 55·65, H 4·78%;
 gef. „ „ + „ C 54·96, H 4·68%.

Ber. „ „ + „ 2. C 55·53, H 4·47%;
 gef. „ „ + „ C 55·73, H 4·28%.

3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylene (IV).

1·5 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 300 cm³ 10% iger Natronlauge und 6 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, die Küpe nach dreiviertelstündigem Erwärmen filtriert und hierauf unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Zur Küpe wurde nun tropfenweise im Laufe von zwei Stunden unter kräftigem Schütteln zirka 30 cm³ Benzoylchlorid zugefügt. Nach Beendigung der Reaktion, die, wie aus dem Umstande geschlossen werden kann, daß die Flüssigkeit noch immer gefärbt ist, nicht vollständig verläuft, wurde das in braungelben Flocken ausgefallene Benzoat abgenutscht und zunächst mit küpensalzhältiger, stark verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 1·2 g. Schmelzpunkt des Rohproduktes 272 bis 284° C (unkorr.). Die Schwefelsäurelösungsfarbe ist in der Kälte weinrot, in der Hitze violettrot. Die neue Substanz löst sich in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff auch in der Wärme nur teilweise, vollständig dagegen in Aceton, Chloroform, Benzol, Xylol, Eisessig, Nitrobenzol; die Lösungsfarben sind gelb und zeigen grüne Fluoreszenz. Das Rohprodukt wurde nun dreimal aus Benzol umkrystallisiert; die erhaltenen großen prismatischen Krystalle schmelzen beim Erhitzen im Röhrchen unter Zersetzung und Braunfärbung bei 322·5° C (unkorr.).

Analysen:

a) der nur im Vakuum getrockneten Substanz:

4·439 mg Substanz gaben 11·17 mg CO₂, 1·30 mg H₂O;
 4·956 mg „ „ 12·50 mg CO₂, 1·44 mg H₂O;
 3·606 mg „ „ 2·24 mg AgCl;
 6·300 mg „ „ 3·86 mg AgCl;
 8·393 mg „ verlieren beim Trocknen bei 150° im Vakuum 0·708 mg Benzol.

Ber. für $C_{48}H_{24}O_8Cl_4 + C_6H_6$: C 63·35, H 3·19, Cl 14·96, Benzol 8·23%;
 gef.: C 68·63, 68·79, H 3·28, 3·25, Cl 15·37, 15·16, Benzol 8·44.

b) der bei 150° im Vakuum getrockneten Substanz:

1·118 mg Substanz gaben 17·24 mg CO_2 , 1·855 mg H_2O ;

3·235 mg " " " 2·070 mg AgCl.

Ber. für $C_{48}H_{24}Cl_4O_8$: C 66·20, H 2·78, Cl 16·30.

gef.: C 66·05, H 2·91, Cl 15·83.

3, 4, 9, 10-Tetra-*p*-brombenzoyltetraoxytetrachlorperylene (IV).

1·5 g Oktachloroktahydroperylene-3, 4, 9, 10-dichinon wurden mit 320 cm³ 8%iger Natronlauge und 7·5 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, nach dreiviertelstündigem Erwärmen filtriert und unter Durchleiten von Wasserstoff erkalten gelassen. Hierauf wurde eine Lösung von 4 g *p*-Brombenzoylchlorid in 30 cm³ Äther tropfenweise unter sehr kräftigem Schütteln zugefügt. Das dabei entstandene gelbbraune Produkt wurde abgenutscht, mit einer küpensalzhaltigen Natronlauge und hierauf mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 1·5 g. In Schwefelsäure war das Rohprodukt in der Kälte unlöslich, in der Wärme aber mit violettroter Farbe löslich. In Eisessig löst sich das neue Produkt nicht, dagegen in Chloroform, Benzol, Xylol und Nitrobenzol in der Wärme vollständig. Die Lösungsfarben sind gelb mit sehr starker grüner Fluoreszenz. Das Rohprodukt wurde zunächst aus Benzol, dann dreimal aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wodurch die Verbindung in gelben, glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen erhalten wurde. Ausbeute an reiner Verbindung 0·3 g. Die reine Verbindung schmilzt unter Zersetzung und Braunfärbung bei 375° C unkor.

5·003 mg Substanz gaben 8·98 mg CO_2 , 0·83 mg H_2O ;

4·638 mg " " 8·29 mg CO_2 , 0·67 mg H_2O ;

3·162 mg " " 6·77 mg AgCl + AgBr;

3·413 mg " " 7·17 mg AgCl + AgBr;

3·266 mg " " 6·87 mg AgCl + AgBr.

Ber. für $C_{48}H_{20}Br_4Cl_4O_8$ (1185·68 M. G.): C 48·58, H 1·70, AgCl + AgBr 111·69%;

gef.: C 48·95, 48·75, H 1·86, 1·62, AgCl + AgBr 109·8, 111·8, 109·5%.

Verseifung des 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens mit Schwefelsäure.

Eine kleine Menge des umkrystallisierten 3, 4, 9, 10-Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens wurde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure 15 Minuten am Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde in kurzer Zeit braunviolett, dann rotviolett und es trat deutlich Geruch nach Schwefeldioxyd auf; durch Fällung mit

Wasser wurde das Reaktionsprodukt abgeschieden. Der dunkelbraune Niederschlag (grün metallischer Oberflächenglanz wurde abgenutscht und mit warmem Wasser und etwas Alkohol gewaschen. Im Mikroskop zeigten die Flocken zunächst olivbraune, nach dem Erwärmen am Wasserbade braunrote Färbung. Das erhaltene Produkt verküpte leicht orangerot. Es ist in Benzol in der Wärme teilweise löslich, in Nitrobenzol vollständig. Die Lösungsfarben sind in dünner Schichte grün, in dicker rot. Zur Reinigung wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert.

3·985 mg Substanz gaben 7·745 mg CO₂, 0·695 mg H₂O;

3·558 mg " " 4·435 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₄O₄Cl₄: C 53·35, H 0·89, Cl 31·53%;

gef.: C 53·01, H 1·95, Cl 30·84%.

Tetrachlorperylene-3, 4, 9, 10-dichinon (V).

2 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden in 200 cm³ Eisessig mit 25 cm³ konzentrierter Salzsäure und 40 g amalgamierten Zinkspänen drei Stunden zum Sieden erhitzt. Nach je einstündigem Kochen wurden noch 20 cm³ Salzsäure hinzugesetzt. Die ursprünglich rotviolette Lösung färbte sich zunächst gelblichgrün, gegen Ende der Reaktion bräunlichgelb mit grüner Fluoreszenz. Die heiße Lösung wurde durch Abgießen vom restierenden Zink getrennt und mit Wasser stark verdünnt. Es entstand eine gallertartige braune Fällung, die mit Wasser gewaschen, genutscht und getrocknet wurde. Die trockene Substanz ist ein olivbraunes Pulver mit grünem Metallglanz, ähnlich dem Ausgangsprodukt. Das nicht getrocknete Rohprodukt löst sich in Lauge mit der Farbe der Küpe, das getrocknete nur wenig mit smaragdgrüner Farbe. In heißer konzentrierter Schwefelsäure ist die Lösungsfarbe rotviolett. Die Küpe ist tief orangerot gefärbt. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei die Verbindung in braunen Nadeln mit grünem Oberflächenglanz erhalten wurde.

Zur Identifizierung mit dem früher aus der Verseifung des Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylens erhaltenen Produktes wurde die Verbindung in der Küpe benzoyleiert, wobei ein Produkt erhalten wurde, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem Tetrabenzoyltetraoxytetrachlorperylen sich identisch erwies.

4·583 mg Substanz gaben 8·98 mg CO₂, 0·55 mg H₂O;

4·330 mg " " 8·45 mg CO₂, 0·70 mg H₂O;

5·321 mg " " 6·750 mg AgCl;

4·518 mg " " 5·730 mg AgCl.

Ber. für C₂₀H₄O₄Cl₄: C 53·35, H 0·89, Cl 31·53%;

gef.: C 53·44, 53·22, H 1·34, 1·81, Cl 31·38, 31·37%.

Umküpfung des Oktachloroktahydroperylendichinons.

2 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 400 cm^3 10%iger Lauge und 10 g Hydrosulfit am Wasserbade verküpt, die Küpe während dreiviertel Stunden erwärmt, dann filtriert und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome auf 3 l verdünnt und mit Luft ausgeblasen. Die ausgeschiedene grüne Masse wurde hierauf abgenutscht, gewaschen und getrocknet; 2 g Rohausbeute. Die Substanz war weder in Wasser noch einem organischen Lösungsmittel löslich, küpte aber vollständig mit roter Farbe und war in heißer Lauge teilweise löslich. Die grüne Substanz wurde nun in Schwefelsäure (zirka 10 cm^3) in der Kälte gelöst (violette Lösungsfarbe) und dann mit Wasser gefällt. Der ausgeschiedene Körper hat nunmehr rotbraune Farbe. Offenbar liegt in der grünen Verbindung ein chinhydronartiges Zwischenprodukt vor, das erst durch die Behandlung mit Schwefelsäure zum Chinon oxydiert wird. Die so erhaltene Verbindung wurde mit Benzol extrahiert. Aus der Benzollösung krystallisierten braunschwarze Nadeln, die aus Benzol noch zweimal umkrystallisiert wurden. Dieses Produkt ist nun in Lauge unlöslich, küpte mit orangeroter Farbe und färbt Baumwolle dunkelbraun an. Der neue Körper ist schon in der Kälte in Xylol, Benzol, Nitrobenzol, Anilin vollständig löslich, in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff auch in der Wärme nur teilweise löslich. Die Lösungsfarben sind olivgrün mit roter Fluoreszenz.

4.474 mg Substanz gaben 8.13 mg CO_2 , 0.7 mg H_2O ;

4.457 mg „ „ 6.52 mg AgCl;

4.63 mg „ „ 6.75 mg AgCl.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_5\text{O}_4\text{Cl}_5$: C 49.36, H 1.03, Cl 36.45%;

gef.: C 49.56, H 1.75, Cl 36.19, 36.07%.

Kondensation des Oktachloroktahydroperylendichinons mit Anilin.

1.5 g Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 25 cm^3 frisch destilliertem Anilin unter Rückfluß während zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die Lösungsfarbe ging dabei von rotviolett über violett und stahlblau in tief dunkelblau über. Nach zirka zwei Stunden wurden die ausgeschiedenen kleinen blauen Krystalle abgenutscht und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 1 g. Das Rohprodukt verküpte sehr schwer, die Küpe war von blutroter Farbe und vergrünte rasch. Die Schwefelsäurelösungsfarbe ist braun und geht beim Erwärmen in graugrün über. Das neue Produkt ist in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Eisessig in der Wärme teilweise löslich, vollständig dagegen in Benzol, Toluol, Xylol, Nitrobenzol und Anilin. Die Lösungsfarben sind blau. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Benzol umkrystallisiert. Das reine Anilid

schmolz unter Zersetzung bei 305 bis 307° C (unkorr.). Kleine, dunkelblaue Kryställchen.

5.402 mg Substanz gaben 12.64 mg CO₂, 1.67 mg H₂O;

5.578 mg " " 12.98 mg CO₂, 1.79 mg H₂O;

5.079 mg " " 11.81 mg CO₂, 1.43 mg H₂O;

6.281 mg " " 4.92 mg AgCl;

4.595 mg " " 3.61 mg AgCl;

3.578 mg " " 2.78 mg AgCl;

4.644 mg " " $b = 739 \text{ mm}$, $t = 22^\circ$, $\text{cm}^3 \text{ N:O}$, 245;

4.080 mg " " $b = 739 \text{ mm}$, $t = 21^\circ$, $\text{cm}^3 \text{ N:O}$, 216.

Ber. für C₃₈H₂₃Cl₄N₃O₄: C 62.55, H 3.45, Cl 19.46, N 5.76%;

gef.: C 63.61, 63.46, 63.57, H 3.46, 3.59, 3.15, Cl 19.38, 19.43, 19.22, N 5.94, N 5.98%.

Quantitative Bestimmung des abgespaltenen Chlors bei der Kondensation des Oktachloroktahydroperylen-3, 4, 9, 10-dichinons mit Anilin.

Eine eingewogene Menge Oktachloroktahydroperylendichinon wurde mit zirka 25 cm³ Anilin analog wie früher gekocht. Nach beendeter Reaktion wurde die Anilininlösung samt den Krystallen quantitativ in einen Schütteltrichter geleert und mit destilliertem Wasser fünfmal ausgeschüttelt. Die filtrierten, gesammelten, schwach rosa gefärbten Lösungen wurden stark mit Salpetersäure angesäuert und in der Wärme mit Silbernitrat gefällt. Nach einstündigem Stehen über kleiner Flamme wurde durch ein aschefreies Filter filtriert und der Niederschlag gewaschen, getrocknet und zur Wägung gebracht.

0.95 g Substanz gaben 0.9605 g AgCl;

0.871 g " " 0.852 g AgCl;

0.7969 g " " 0.7950 g AgCl.

Ber.: Cl 23.81;

gef.: Cl 25.01, 24.20, 24.68%.

Zinkstaubdestillation des Oktachloroktahydroperylen-3, 4, 9, 10-dichinons.

2 g umkrystallisiertes Oktachloroktahydroperylendichinon wurden mit 14 g Zinkstaub und 3.5 g Zinkchlorid innig verrieben und diese Mischung in ein Verbrennungsrohr, das mit Bimssteinstücken, die mit Zinkstaub imprägniert waren, beschickt war, gefüllt. Unter Durchleiten von Wasserstoff wurde mit einem Langbrenner erhitzt. Es entwickelten sich gelbe, schwere Dämpfe, die sich im kalten Ende des Rohrs kondensierten. Die gelbe Masse wurde aus Benzol umkrystallisiert. Die erhaltenen Blättchen konnten durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (268° C uncorr.) als Perylen identifiziert werden.